



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

TRVANLIVOST ALKALICKY AKTIVOVANÝCH SYSTÉMŮ

DURABILITY OF ALKALI-ACTIVATED SYSTEMS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. MARTIN ŠAFÁŘ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. LUKÁŠ KALINA, Ph.D.

BRNO 2015



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0877/2014	Akademický rok: 2014/2015
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Martin Šafář	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.	
Konzultanti:	Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.	

Název diplomové práce:

Trvanlivost alkalicky aktivovaných systémů

Zadání diplomové práce:

testování trvanlivosti alkalicky aktivovaných betonů

vyhodnocení použitelnosti alkalicky aktivovaných betonů vzhledem k jeho trvanlivosti

Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2015

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Martin Šafář
Student(ka)

Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 30.1.2015

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Alkalicky aktivovaná pojiva mají potenciál stát se alternativním konstrukčním materiálem k pojivům na bázi portlandského cementu. Tato práce se zabývá testováním trvanlivosti betonové směsi na bázi alkalicky aktivované vysokopecní strusky a vysokoteplotního popílku. Mezi testované aspekty trvanlivosti byla zvolena síranová odolnost, odolnost vůči kyselinám, odolnost vůči karbonataci, mrazuvzdornost, odolnost vůči vodě a chemickým rozmrazovacím látkám a porozita. Pomocí XRD a SEM-EDX byly u testovaných materiálů pozorovány změny mikrostruktury a vznik nových krystalických fází. Vyhodnocení použitelnosti připraveného materiálu z hlediska trvanlivosti bylo provedeno srovnáním s referenční směsí na bázi portlandského cementu.

ABSTRACT

Alkali activated binders have the potential to become an alternative construction material to ordinary portland cement binders. This thesis concentrates on durability testing of alkali activated blast furnace slag and fly ash based concrete. The chosen aspects of durability included sulfate resistance, acid resistance, carbonation, freeze-thaw resistance, frost-salt resistance and porosity. Microstructural changes and formation of new crystalline phases were observed using XRD and SEM-EDX analysis. Potential application of the tested material from the durability point of view was evaluated by comparison with a reference ordinary portland cement based concrete.

KLÍČOVÁ SLOVA

alkalicky aktivované materiály, sekundární suroviny, trvanlivost

KEYWORDS

alkali activated materials, secondary materials, durability

ŠAFÁŘ, M. Trvanlivost alkalicky aktivovaných systémů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 88 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

Poděkování

Děkuji svému vedoucímu diplomové práce, Ing. Lukáši Kalinovi, Ph.D. za ochotu, věnovaný čas, cenné připomínky a pomoc při zajišťování materiálového vybavení. Dále děkuji Ing. Josefu Fládrovi za umožnění testů mrazuvzdornosti a pracovníkům Fakulty chemické, kteří mi byli nápomocni při získávání strukturních analýz. V neposlední řadě chci také poděkovat svým rodičům, kteří mě aktivně podporovali v průběhu celého studia.

OBSAH

1	Úvod.....	7
1.1	Cíle práce.....	8
2	Teoretická část.....	9
2.1	Alkalicky aktivovaná pojiva.....	9
2.2	Složky alkalicky aktivovaných pojiv.....	9
2.3	Vysokopecní struska.....	10
2.3.1	Produkce vysokopecní strusky.....	10
2.3.2	Druhy vysokopecní strusky.....	11
2.3.3	Vlastnosti granulované vysokopecní strusky.....	11
2.4	Elektrárenský popílek.....	13
2.4.1	Produkce popílků.....	13
2.4.2	Vlastnosti popílků.....	13
2.4.3	Klasifikace popílků.....	15
2.5	Alkalická aktivace a struktura produktů.....	15
2.5.1	Alkalická aktivace vysokopecní strusky.....	16
2.5.2	Alkalická aktivace vysokoteplotního popílku.....	19
2.5.3	Alkalická aktivace systému struska-popílek.....	22
2.6	Trvanlivost alkalicky aktivovaných materiálů.....	24
2.6.1	Síranová odolnost.....	25
2.6.2	Odolnost vůči kyselinám.....	26
2.6.3	Porozita.....	27
2.6.4	Odolnost vůči karbonataci.....	30
2.6.5	Mrazuvzdornost.....	31
3	Experimentální část.....	33
3.1	Charakterizace vstupních surovin.....	33
3.1.1	Alkalický aktivátor.....	33
3.1.2	Složky alkalicky aktivovaného pojiva.....	33
3.1.3	Složky referenčního pojiva.....	33
3.1.4	Kamenivo.....	33
3.2	Příprava zkušebních vzorků.....	34
3.2.1	Návrh směsi.....	34
3.2.2	Typy vzorků.....	34
3.2.3	Postup přípravy vzorků.....	35

3.3	Experimentální metody.....	36
3.3.1	Testování mechanických vlastností připravených vzorků	36
3.3.2	Posouzení konzistence čerstvého betonu	37
3.3.3	Stanovení síranové odolnosti AAM	38
3.3.4	Stanovení odolnosti AAM vůči kyselinám	38
3.3.5	Stanovení porozity betonu.....	39
3.3.6	Stanovení odolnosti AAM vůči karbonataci	40
3.3.7	Stanovení mrazuvzdornosti AAM.....	42
3.3.8	Stanovení odolnosti povrchu AAM vůči působení vody a CHRL.....	43
3.4	Nejistoty měření a zpracování výsledků.....	44
4	Diskuze a výsledky	45
4.1	Charakteristika připravených materiálů.....	45
4.1.1	Základní vlastnosti	45
4.1.2	XRD	46
4.1.3	SEM-EDX	46
4.2	Síranová odolnost	49
4.2.1	Experimentální stanovení.....	49
4.2.2	XRD	50
4.2.3	SEM-EDX	50
4.3	Odolnost vůči kyselinám	53
4.3.1	Experimentální stanovení.....	53
4.3.2	XRD	55
4.3.3	SEM-EDX	55
4.4	Porozita.....	57
4.5	Odolnost vůči karbonataci	59
4.5.1	Experimentální stanovení.....	59
4.5.2	XRD	61
4.5.3	SEM-EDX	62
4.6	Mrazuvzdornost.....	64
4.7	Odolnost povrchu betonu vůči působení vody a CHRL.....	67
5	Závěr.....	69
	Seznam použitých zdrojů.....	71
	Seznam použitých zkratk a symbolů	78
	Seznam příloh	80

1 ÚVOD

Produkce portlandského cementu, jakožto jednoho z nejpoužívanějších konstrukčních materiálů, celosvětově vzrůstá každým rokem. V roce 2014 bylo celkem vyprodukováno přes 4 miliardy tun cementu [1]. Jeho výroba je přitom energeticky náročná a uvolňuje značné množství CO_2 do ovzduší (cca 1 tuna CO_2 na 1 tunu slínku) [1,2]. Navzdory jeho oblibě se v poslední době čím dál častěji objevují případy, kdy stavba z betonu na bázi portlandského cementu podléhá předčasně dezintegraci a problémům s korozí. Tyto případy nejsou jen dopadem špatného uložení a ošetřování betonu, nýbrž také odrazem limitujících vlastností tohoto materiálu [2]. Požadavky na konstrukční materiály přitom stále rostou. Moderní výzkumy se proto zabývají možnostmi, jak beton na bázi portlandského cementu vylepšit či nahradit výhodnějším materiálem. Důraz je kladen na snižování emisí CO_2 , zlepšování mechanických vlastností a prodloužení trvanlivosti.

Alkalicky aktivovaná pojiva, včetně materiálů zvaných geopolymery, v posledních letech nabývají na popularitě jak v akademické, tak v komerční sféře. Mají totiž značný potenciál v určitých aplikacích konkurovat portlandskému cementu a stát se jedním z nových konstrukčních materiálů.

Hlavní složky alkalicky aktivovaných pojiv tvoří zejména sekundární a odpadní průmyslové suroviny. Vzniklé materiály jsou proto ve srovnání s portlandským cementem ekologičtější jak z pohledu emisí CO_2 , tak z pohledu využití odpadů. Řeč je zejména o popílku ze spalování uhlí, kterého bylo v ČR jen v roce 2013 nevyužito zhruba 469 000 tun [3]. Sekundární suroviny a odpady jsou nejen ekologické, ale také levné, což by mohla být další z hnacích sil pro uvedení alkalicky aktivovaných materiálů (AAM) do praxe. Finanční výhodnost materiálů se však samozřejmě bude odvíjet od použitých surovin a náročnosti technologie výroby.

Fakt, že existuje celá řada surovin, aktivátorů a podmínek, které lze použít, dává alkalicky aktivovaným materiálům široké spektrum dosažitelných vlastností (i lepších, než mají materiály na bázi portlandského cementu) a velmi rozsáhlé potenciální využití. Naopak velké množství proměnných činí popis alkalicky aktivovaných systémů složitou a komplexní disciplínou. Současný stav výzkumu v této oblasti neumožňuje přesvědčivě předpokládat veškeré vlastnosti materiálu na základě informací o použitých surovinách. Pro užití AAM v praxi je tedy zatím nutné zjišťovat vlastnosti každého materiálu zvlášť.

Tato práce se zabývá zkoumáním trvanlivosti betonu na bázi alkalicky aktivované vysokopecní strusky a vysokoteplotního popílku. Navazuje tak na předchozí výzkum, který byl věnován hledání optimálního složení směsi na základě zpracovatelnosti a mechanických vlastností materiálu [4].

1.1 Cíle práce

Hlavním cílem práce je zhodnotit použitelnost alkalicky aktivovaného materiálu z hlediska jeho trvanlivosti. K dosažení hlavního cíle je nutné splnit následující dílčí cíle:

- Výběr aspektů trvanlivosti, které budou zkoumány.
- Literární rešerše a volba vhodných metod pro testování vybraných aspektů trvanlivosti.
- Příprava betonu na bázi alkalicky aktivované vysokopecní strusky a vysokoteplotního popílku.
- Příprava referenčního materiálu na bázi portlandského cementu.
- Testování trvanlivosti připraveného alkalicky aktivovaného betonu zvolenými metodami a charakterizace struktury testovaných materiálů pomocí XRD a SEM-EDX.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Alkalicky aktivovaná pojiva

Jako alkalicky aktivovaná pojiva bývají obecně označovány systémy, ve kterých (hlinito)křemičitanová prášková surovina reaguje se zdrojem alkalického iontu (alkalickým aktivátorem) ve vodném prostředí za vzniku hydratačních produktů [5].

Počátek vývoje těchto pojiv je datován do roku 1940, kdy Purdon jako první provedl extenzivní studii alkalické aktivace různých vzorků vysokopecní strusky [6]. Na jeho práci navázal v roce 1957 Glukhovskij, který k alkalické aktivaci použil hlinitokřemičitanů s nízkým obsahem vápníku. Toto pojivo nazval ve volném překladu jako „půdní cement“, což mělo vystihovat fakt, že pojivo obsahovalo fáze běžně pozorovatelné v přírodních horninách. Glukhovskij významnou měrou přispěl i k teoretickým základům alkalicky aktivovaných pojiv [6,7].

Značný nárůst zájmu o alkalicky aktivovaná pojiva nastal po roce 1978, kdy Davidovits patentoval pojivo založené na alkalické aktivaci metakaolinu. Proces vzniku tohoto pojiva Davidovits přirovnal ke vzniku polymerních řetězců a jelikož byl získaný materiál anorganického charakteru, pevný a nehořlavý, označil jej Davidovits dnes již populárním pojmem „geopolymer“. Struktura, kterou Davidovits popsal, je specifická pro velmi omezený rozsah alkalicky aktivovaných materiálů. Proto není doporučeno obecně označovat alkalicky aktivované materiály jako „geopolymery“. I přes toto doporučení je však v praxi názvu „geopolymer“ často obecně užíváno spolu s dalšími označeními jako anorganický polymer, anorganický polymerní beton, geocement, zeocement, aj. [7,8].

2.2 Složky alkalicky aktivovaných pojiv

Z definice v minulé kapitole vyplývá, že k přípravě alkalicky aktivovaných pojiv jsou potřeba dvě základní komponenty: alkalický aktivátor a (hlinito)křemičitá prášková surovina vhodného složení.

Látky představující alkalický aktivátor Glukhovskij rozdělil do šesti skupin, které uvádí Tab. 1 [6]. Značka M představuje iont alkalického kovu. V praxi bývá nejčastěji užíváno sodných či draselných hydroxidů a křemičitanů (vodního skla). Volba aktivátoru má důležitý vliv na průběh reakce a strukturu hydratačních produktů, což je blíže popsáno v kapitole 2.5. Dle Davidovitse je z hlediska aplikace v praxi výhodnější použití rozpustných křemičitanů s poměrem $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 < 1,45$, jelikož na rozdíl od hydroxidů nejsou klasifikovány jako žíraviny [9].

Tab. 1 Skupiny alkalických aktivátorů (M = alkalický kov) [6]

Skupina	Vzorec
Hydroxidy	MOH
Soli slabých kyselin	M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF
Křemičitany	$M_2O \cdot nSiO_2$
Hlinitany	$M_2O \cdot nAl_2O_3$
Hlinitokřemičitany	$M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-6)SiO_2$
Soli silných kyselin	M_2SO_4

Také surovin vhodných k alkalické aktivaci je značné množství. Podmínkou je, aby surovina obsahovala křemičitan, nebo hlinitokřemičitan ve vysokoenergetické (skelné) fázi [5]. K těm nejčastěji užívaným patří popílky, vysokopecní struska, metakaolin, ocelářské strusky, struska z výroby fosforu, strusky z výroby neželezných kovů, přírodní pucolány, zeolity a křemičitý úlet [6]. Složení každé z uvedených surovin je rozdílné, což má vliv na reakční mechanismus a hydratační produkty. Obecný popis alkalické aktivace se pak stává velmi komplexní disciplínou. Pro účely této práce bude popis surovin, jejich reakčních mechanismů a reakčních produktů omezen na granulovanou vysokopecní strusku a vysokoteplotní úletový popílek, jelikož pouze tyto dvě suroviny byly použity v experimentální části.

2.3 Vysokopecní struska

2.3.1 Produkce vysokopecní strusky

Vysokopecní struska je vedlejším produktem nepřímé výroby železa ve vysoké peci. Do pece je kontinuálně dávkována železná ruda společně s hutnickým koksem a struskotvornými přísadami. Železnou rudu představuje nejčastěji hematit (Fe_2O_3) nebo magnetit (Fe_3O_4), které jsou z železných rud nejbohatší na železo (obsahují jej cca 50–70 %). Chudší rudy je nutno před použitím zpracovat pro zvýšení obsahu železa. Hutnický koks slouží jako redukční činidlo a vysoce výhřevné palivo (obsah uhlíku nad 85 %). Struskotvorné přísady může tvořit vápenec, dolomit, dolomitický vápenec, popř. i křemen či kazivec [10].

Suroviny dávkované v horní části pece klesají směrem ke dnu, odkud je do pece vháněn horký vzduch. Ten po redukcí koksem na oxid uhelnatý redukuje železnou rudu na surové železo. Od teploty 700 °C dochází k rozkladu vápence, který poté v nižší části pece, kde teplota dosahuje až 2 000 °C, ve formě oxidu vápenatého váže nežádoucí příměsi v železné rudě (tzv. hlušinu) – křemík, síru a nezredukované oxidy. Jelikož má roztavená struska nižší hustotu (cca 2 800 kg·m⁻³), než roztavené železo (cca 7 000 kg·m⁻³), udržuje se struska na povrchu taveniny a zabraňuje tak opětovné oxidaci železa atmosférickým kyslíkem. Struska je v průběhu výroby, stejně jak železo, periodicky odváděna z nístěje (při teplotě cca 1 500 °C) a řízeně chlazena [10,11,12].

2.3.2 Druhy vysokopecní strusky

Podmínkami chlazení kapalné strusky lze ovládat především průběh krystalizace, či množství a velikost vzduchových bublin zachycených v pevném materiálu.

Pokud je struska zvolna chlazená v atmosférických podmínkách, vzniká převážně krystalický produkt s pórovitou strukturou způsobenou plyny původně rozpuštěnými v kapalné strusce. Po drcení na požadovanou velikost je získána *vzduchem chlazená vysokopecní struska*, která se vyznačuje velkým měrným povrchem nepravidelného tvaru. Tento typ strusky je užíván například jako kamenivo do betonu nebo asfaltu [11,13].

Při chlazení strusky omezeným množstvím vody v atmosférických podmínkách vzniká *hutní pemza*, která má vyšší hustotu a propojenost pórů, než předchozí typ strusky. Hutní pemza má také mnohem nižší měrnou hmotnost. Proto je často využívána jako lehčené kamenivo do betonů. Rychlostí chlazení lze ovlivňovat množství skelné fáze. Hutní pemza tak může mít i částečně pojivové vlastnosti [10,12,13].

Granulovaná vysokopecní struska vzniká rychlým chlazením vodou pomocí vysokotlakých trysek (cca 0,6 MPa). Vznikají tak částice s průměrem menším než 5 mm. Díky rychlému chlazení je granulovaná struska tvořena převážně skelnou fází s latentně hydraulickými vlastnostmi a obsahuje asi 30 % vody, kterou je nutno vysušit. Vysušená granulovaná struska je nakonec mleta ke zvýšení reaktivity a jako produkt prodávána mimo jiné k užití do směsných a vysokopecních cementů [6,12,14].

Posledním typem je *zpěněná struska*, která je chlazená omezeným množstvím vody na vibračním plátu, kterým je následně dávkována na rotující válec s lopatkami. Materiál tak po vymrštění lopatkami rychle chladne na vzduchu. Částice zpěněné strusky mají tvar pelet a obsahují jemné póry, podobně jako hutní pemza. Zároveň díky rychlému chlazení obsahují pelety vysoký podíl skelné fáze (méně však, než struska granulovaná). Díky těmto vlastnostem lze zpěněnou strusku použít jako kamenivo i jako příměs do cementu. Výhodou procesu pění strusky je nižší spotřeba vody oproti granulované strusce a nižší vlhkost pelet, což snižuje spotřebu energie na sušení. Zpěněnou strusku je také méně energeticky náročné mlít ve srovnání s granulovanou struskou, což je pravděpodobně způsobeno nižším obsahem skelné fáze [6,15].

2.3.3 Vlastnosti granulované vysokopecní strusky

Z hlediska chemického složení jsou ve strusce nejvíce zastoupeny oxidy CaO , SiO_2 , Al_2O_3 a MgO . Typické složení vysokopecní strusky udává Tab. 2 [11]. Obsah jednotlivých složek závisí na složení železné rudy, struskotvorných přísad a paliva. Pokud je v přísadách použit dolomit namísto vápence, je ve strusce přítomno vyšší množství MgO . Složení a fázová struktura strusky se v rámci jedné výroby zpravidla nemění, jelikož dávkování surovin a podmínky v peci jsou přísně udržovány. Odchylnosti složení by při provozu vysoké pece znamenaly změnu redukčních podmínek, vlastností surového železa a potenciální zvýšení nákladů na ohřev.

Tab. 2 Typické složení vysokopecní granulované strusky [11]

Konstituent	Obsah (%hm.)
CaO	32–45
MgO	5–15
SiO ₂	32–42
Al ₂ O ₃	7–16
S	1–2
Fe ₂ O ₃	0,1–1,5
MnO	0,2–1,0

Granulovaná struska bývá zpravidla z více než 95 % tvořená amorfní fází. Krystalickou část tvoří z největší části melilit – tuhý roztok minerálů akermanitu ($2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) a gehlenitu ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$), popř. merwinit ($3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$). Krystalické sloučeniny ve strusce nemají latentně hydraulické vlastnosti a během hydratace strusky zůstávají nezměněny [16].

Faktory nejvíce ovlivňující latentně hydraulickou aktivitu granulované strusky jsou chemické složení, obsah skelné fáze a jemnost mletí. Struska je obvykle mleta na částice s jemností $375\text{--}425\text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ dle Blaina. Mletí na vyšší jemnost sice zvyšuje reaktivitu strusky, ale zároveň zvyšuje energetickou náročnost, zkracuje čas tuhnutí a negativně ovlivňuje smrštění struskového pojiva [14]. Reaktivita strusky bývá ve standardech nejčastěji hodnocena mechanickými zkouškami těles obsahujících strusku v pojivu. Neexistuje totiž zatím žádný vzorec, který by přesvědčivě popsal vztah mezi hydraulickou aktivitou strusky a obsahem skelné fáze. Dle některých výzkumů jsou dostatečně aktivní i některé strusky s obsahem skelné fáze 30–60 % [14]. Charakter skelné fáze závisí na chemickém složení. Z toho důvodu byly v praxi zavedeny různé konstanty zohledňující poměry hlavních oxidů, jako další podmínky pro vhodnost strusky z hlediska reaktivity. Jako příklad lze uvést koeficient bazicity

$$M_b = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} \quad (1)$$

nebo kvality strusky

$$Q = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2} \quad (2)$$

Ani tyto vztahy však nevykazují vždy dobrou korelaci s mechanickými vlastnostmi alkalicky aktivovaných materiálů [6,7].

Pro alkalickou aktivaci je obecně vhodná struska tvořená skelnou fází s poměrem CaO/SiO_2 v rozsahu 0,5–2,0 a poměrem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ v rozsahu 0,1–0,6. Kromě hlavních oxidů samozřejmě hrají roli v reaktivitě i minoritní oxidy, kompatibilita aktivátoru s konkrétním složením strusky a další faktory, složitostí přesahující rozsah této práce [6,7].

2.4 Elektrárenský popílek

2.4.1 Produkce popílků

Elektrárenský popílek vzniká při spalování uhlí v tepelných elektrárnách. Je jedním z tuhých zbytků spalování a má podobu jemných částic o velikosti $< 150 \mu\text{m}$. Tyto částice jsou během spalování unášeny spaliny z pece a zachycovány pomocí odlučovačů (mechanických, hydraulických, sedimentačních, cyklonových, elektrostatických aj.). Vlastnosti a množství popílku závisí na obsahu popelovin v uhlí, zrnitosti uhlí a způsobu spalování [7,12].

Spalování uhlí se obecně dělí na dva základní způsoby: spalování ve vrstvě (vysokoteplotní) a spalování ve vznosu (fluidní). Oba způsoby mají více technologických provedení. Při spalování ve vrstvě je v současné době nejvíce využíváno práškových ohnišť, ve kterých je do spalovacího prostoru vháněn tryskami vysušený uhelný prach spolu se vzduchem. Palivo je pak při teplotách 1 200–1 700 °C okamžitě a efektivně spalováno. Jemnost uhlého prachu má za následek vznik většího množství jemných částic popílku (tvoří 75–85 % celkového množství popela). Při tomto procesu dochází k roztavení minerálních složek v uhlí, jejich aglomeraci a nakonec únosu proudem spalin, ve kterém tuhnou. Takto vzniklý popílek se nazývá *úletový*. Hrubší částice popela padají na dno ohniště a dle režimu (teploty) spalování tvoří *tuhou škváru*, či *tekutou strusku* [12,17].

Při spalování ve vznosu (fluidní vrstvě) je do ohniště tvaru válce vháněn ze spodní strany vzduch. Drcené uhlí a vzniklý popílek se dle hmotnosti zrn svisle vrství v proudu vzduchu. Částice paliva se tak zmenšují a posunují do horní části ohniště. Popílek v nejvyšší vrstvě se nesmí spékat, proto je teplota spalování nižší, než teplota měknutí popelovin (obvykle cca 800 °C). I při nižších teplotách je díky stálé cirkulaci paliva a dlouhé době zadržení částic dosaženo dokonalé oxidace paliva. Ke snížení obsahu škodlivin ve spalinách je do ohniště s uhlím dávkován také vápenec, či dolomit, který po rozkladu na CaO slouží jako sorbent SO₂. Fluidní způsob spalování generuje 2 typy popílků – *filtrový* získaný z úletu a *ložový* pocházející z prostoru ohniště [12,17].

2.4.2 Vlastnosti popílků

Použití popílků jakožto druhotné suroviny je podmíněno znalostí jejich důležitých vlastností, především morfologie, granulometrie, hustoty, měrného povrchu, oxidového složení, obsahu amorfni fáze, obsahu nespáleného podílu a přítomnosti krystalických fází. Popsané parametry závisí na druhu a kvalitě spalovaného uhlí, typu spalovacího zařízení, oxidačních podmínkách, způsobu odlučování apod. Lze předpokládat, že daná elektrárna spalující uhlí z jednoho zdroje bude produkovat popílek konstantního složení, zatímco popílků z různých elektráren se budou složením lišit.

Částice vysokoteplotního popílku mají kulatý tvar, jelikož prochází fází taveniny na rozdíl od částic fluidního popílku, které si zachovávají tvar původních částic uhlí. V rozmezí 1 200–1 500 °C vznikají tzv. mikrosféry, což jsou částice oválného tvaru a jsou buď duté (cenosféry) nebo vyplněné (plerosféry). Měrná hmotnost částic a granulometrie je ovlivněna jemností mletí uhlí, obsahem nespáleného podílu a rychlostí tvorby cenosfér [12,17].

Hlavní oxidy tvořící vysokoteplotní popílek jsou SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO a Fe_2O_3 , přičemž aktivní SiO_2 s Al_2O_3 tvoří 45–80 % celkové hmotnosti. Sub-bituminózní a lignitové popílky obsahují oproti bituminózním více CaO a MgO na úkor SiO_2 a Fe_2O_3 . Mohou také vykazovat vyšší množství síry ve formě síranů. Typické hodnoty pro dané typy vysokoteplotních popílků udává Tab. 3. Fluidní popílek obsahuje díky přidávanému vápenci vyšší množství CaO a SO_3 ve formě anhydritu CaSO_4 [12,17,18].

Tab. 3 Složení vysokoteplotního popílku po spalování různých typů uhlí [18]

Složka	bituminózní (%hm.)	sub-bituminózní (%hm.)	lignitové (%hm.)
SiO_2	20–60	40–60	15–45
Al_2O_3	5–35	20–30	10–25
Fe_2O_3	10–40	4–10	4–15
CaO	1–12	5–30	15–40
MgO	0–5	1–6	3–10
SO_3	0–4	0–2	0–10
Na_2O	0–4	0–2	0–6
K_2O	0–3	0–4	0–4
Ztráta žíháním (LOI)	0–15	0–3	0–5

Vysokoteplotní popílky obsahují zpravidla přes 50 % amorfnní fáze tvořené amorfnními hlinitokřemičitany a aktivním SiO_2 , který je schopen reagovat ve vlhkém prostředí s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ za tvorby hydratačních produktů. Tato reakce se nazývá pucolánová a suroviny schopné této reakce jsou označeny jako pucolány. Hlavní krystalické fázi vysokoteplotních popílků jsou β -křemen a mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). Dále mohou vznikat fáze jako aluminy (Al_2O_3), spinely ($\text{MeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), enstatit ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$), kordinit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) a leucit ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$). Popílky s vyšším obsahem vápníku mohou obsahovat fáze jako C_3A , $\text{C}\bar{\text{S}}$ a $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}$ [12,17].

Pouze amorfnní fáze popílku se účastní alkalické aktivace, zatímco ostatní krystalické fáze zůstávají v pojivu po hydrataci nezměněny. Důležitý předpoklad pro vhodnost popílku k alkalické aktivaci je vysoké množství reaktivního hliníku, tj. hliníku obsaženého v amorfnní fázi. Popílky s nízkým množstvím reaktivního Al tvoří pojivo nestabilní ve vlhkých podmínkách. Vysoký podíl železa, síry, chloru, či nespáleného podílu může také výrazně komplikovat aktivitu popílku [7].

Fluidní popílký se díky přidávanému vápenci vyznačují vyšším množstvím krystalických fází obsahujících vápník a síru. Mezi nejvýznamnější z nich patří anhydrit (CaSO_4), měkce pálené vápno (CaO), portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kalcit (CaCO_3), křemen (SiO_2), bazanit ($\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), ettringit ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), hematit (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4), hanebachit ($\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), tobermorit ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a thaumasit ($\text{Ca}_6\text{Si}_2(\text{SO}_4)_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$). Právě fáze jako anhydrit a měkce pálené volné vápno způsobují, že popílek vykazuje hydraulickou aktivitu již po smíchání s vodou, což vede ke špatně kontrolovatelnému tuhnutí a tvrdnutí. Proto je použití těchto popílků jako příměsí do cementu zakázáno [12,17].

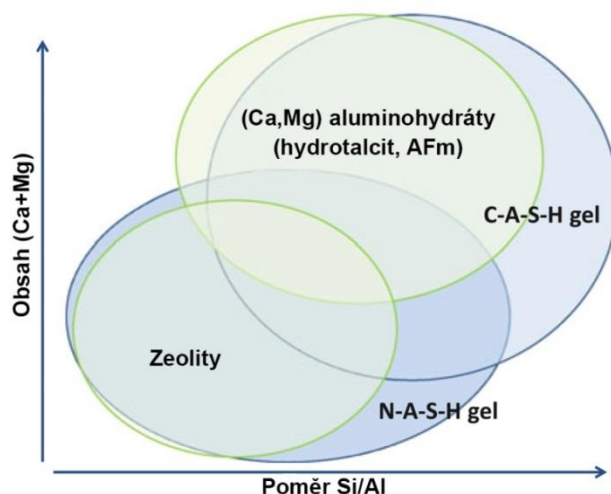
2.4.3 Klasifikace popílků

V současné době existuje celá řada způsobů, jakým lze klasifikovat popílký. Z hlediska použití popílků jako pojiva bývá nejčastěji užíváno klasifikace dle ASTM (American Society for Testing and Materials). Ta dělí vysokoteplotní popílký do dvou tříd: C a F. Popílký třídy F vznikají spalováním bituminózního černého uhlí, či antracitu, mají pucolánové vlastnosti a obsahují více, než 70 %hm. $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Mají také nižší obsah vápna (1–12 %). Popílký třídy C vznikají spalováním sub-bituminózního hnědého uhlí, či lignitu. Obsahují 50–70 %hm. $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, vyšší obsah CaO (15–40 %) a kromě pucolánových vlastností mají do jisté míry i hydraulické vlastnosti [12,17].

V česku definuje popílek pro použití jako příměsí do cementu norma ČSN EN 197-1. Ta dělí vysokoteplotní úletové popílký na křemičitý (V) a vápenatý (W). Křemičitý popílek má obsah aktivního $\text{CaO} < 10\%$, obsah volného $\text{CaO} < 1\%$, obsah aktivního $\text{SiO}_2 > 25\%$, vykazuje pouze pucolánové vlastnosti a maximální ztrátu žiháním 9 %. Vápenatý popílek má obsah aktivního $\text{CaO} > 10\%$ a vykazuje pojivové a/nebo pucolánové vlastnosti. Směs portlandského cementu s 30 % vápenatého popílků nesmí dle normy EN 196-3 vykazovat vyšší rozpínání, než 10 mm [40].

2.5 Alkalická aktivace a struktura produktů

Alkalickou aktivaci lze popsat jako heterogenní chemický proces, během kterého dochází k reakci vstupních surovin ve vodném prostředí o vysokém pH za vzniku materiálu určitých vlastností. Z chemického hlediska se proces alkalické aktivace obvykle dělí na čtyři etapy: rozpouštění reaktivních hlinítokřemičitanů, transport útvarů (nukleaci), precipitaci produktů a transport reaktivních útvarů difúzí (zpomalený vznik produktů). Charakter produktů závisí na použitých vstupních surovinách (hlinítokřemičitanech) a alkalickém aktivátoru, o nichž byla řeč v předchozích kapitolách. Dále také na podmínkách při mísení, popř. uložení (teplota, vlhkost, čas aj.), poměru surovin, koncentraci aktivátoru, množství vody a dalších okolnostech. Dle obsahu vápníku, křemíku a hliníku ve vstupních surovinách lze velmi hrubě odhadnout produkty aktivace, což je znázorněno na Obr. 1 [19].



Obr. 1 Schematické znázornění vzniklých fází v alkalicky aktivovaných pojivech s různým obsahem (Ca + Mg) a poměrem Si/Al. Uspořádané struktury jsou označeny zeleně, neuspořádané modře [19]

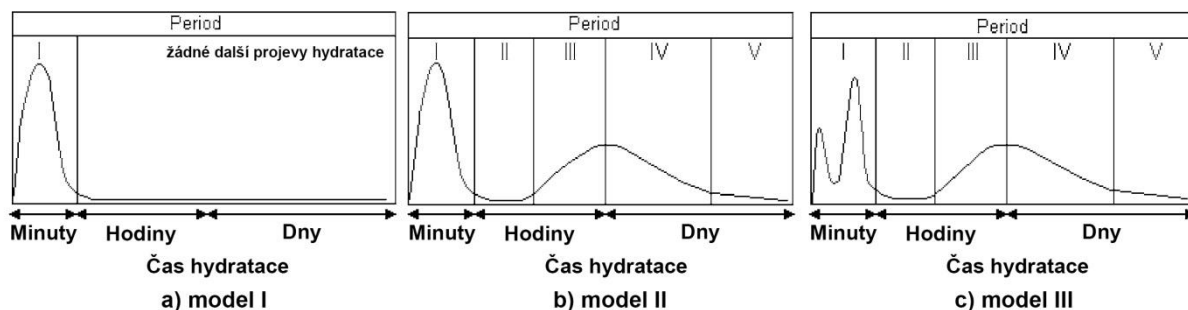
2.5.1 Alkalická aktivace vysokopecní strusky

Kinetika reakce strusky s alkalickým aktivátorem byla již řadou vědců zkoumána pomocí izotermní kalorimetrie. Dle tvaru kalorimetrických křivek navrhli Shi a Day 3 základní modely reakce. Po smíchání strusky s vodou bez přítomnosti alkalického aktivátoru dojde k narušení vazeb Si–O, Al–O a Ca–O na povrchu zrn strusky v důsledku polarizačního efektu OH^- iontů. Do roztoku se poté uvolňují prekursor $(\text{H}_2\text{SiO}_4)^{2-}$, $(\text{H}_3\text{SiO}_4)^-$, $(\text{H}_4\text{AlO}_4)^-$ a ionty Ca^{2+} . Jelikož má vazba Ca–O mnohem nižší energii, než vazby Si–O a Al–O, koncentrace Ca^{2+} iontů ve vodě je mnohem vyšší, než koncentrace křemičitanových a hlinitanových útvarů. Na povrchu zrn strusky vzniká vrstva bohatá na křemík a hliník. Bez přítomnosti alkalického aktivátoru není koncentrace OH^- iontů dostačující k narušení vrstvy a tvorbě dalších hydratačních produktů. Kalorimetrická křivka v tomto případě vykazuje pouze jedno maximum, které odpovídá smáčení strusky, rozpuštění povrchu zrn a adsorpci iontů na povrch zrn. Tento tvar křivky odpovídá modelu I (viz Obr. 2) [2,6].

V přítomnosti NaOH je počáteční pík mnohem výraznější, než v předchozím případě. Vysoké pH roztoku má za následek rozrušení velkého množství vazeb Si–O a Al–O. Na povrchu zrn strusky, začne ihned vznikat vrstva produktů, což sníží rychlost rozpouštění a vývin tepla. Po uplynutí jisté indukční periody, kdy alkálie pronikají vrstvou produktů na povrchu zrn strusky a rozpouští amorfni fázi uvnitř začne docházet ke vzniku značného množství C–S–H, C–A–H a C–A–S–H gelu s nízkým poměrem Ca/Si (druhý pík na kalorimetrické křivce). Vznik produktů probíhá třemi mechanismy: nukleací, reakcemi na fázovém rozhraní a difúzí, přičemž difúze je hlavní mechanismus při stupni hydratace větším než 0,3. [20] Na rozdíl od portlandského cementu nevzniká $\text{Ca}(\text{OH})_2$, jelikož je jeho rozpustnost vyšší, než rozpustnost výše uvedených produktů. Rychlost vývoje tepla tak stoupá, až dosáhne dalšího maxima. Dále nastává perioda zpomalující se hydratace a nakonec perioda difúzní. Velikost píků a jejich pozici v grafu lze ovlivňovat teplotou a množstvím aktivátoru. Popsaný průběh hydratace je označován jako model II a je podobný vývoji tepla při hydrataci portlandského cementu (viz Obr. 2) [6,7].

Model III je podobný modelu II s tím rozdílem, že křivka před indukční periodou vykazuje dvě maxima (viz Obr. 2). První z nich odpovídá smáčení a rozpouštění zrn strusky, druhé bývá přisuzováno reakci rozpuštěných Ca^{2+} iontů s anionty nebo skupinami aniontů z aktivátoru. Pomocí NMR bylo potvrzeno, že už touto reakcí vzniká C–S–H gel. Typickým příkladem aktivátoru odpovídajícího tomuto modelu je křemičitan, či uhličitan sodný [6,20,21].

I když NaOH vytváří vyšší pH, použití vodního skla často vede k vyšším pevnostem materiálu, což je důsledek reakce rozpuštěných křemičitanů v aktivátoru s rozpuštěnými Ca^{2+} kationty ze strusky. Vzniklý C–(A)–S–H gel tak váže Ca^{2+} kationty z roztoku a podporuje další rozpouštění strusky. V závislosti na reaktivitě strusky, teplotě a dávce aktivátoru se může stát, že oba počáteční píky splynou do jednoho. Indukční perioda je při použití vodního skla delší, než při použití NaOH, což je pravděpodobně způsobeno pomalejším rozpouštěním strusky a pozdějším dosažením kritické koncentrace rozpuštěných útvarů [6,20,21].

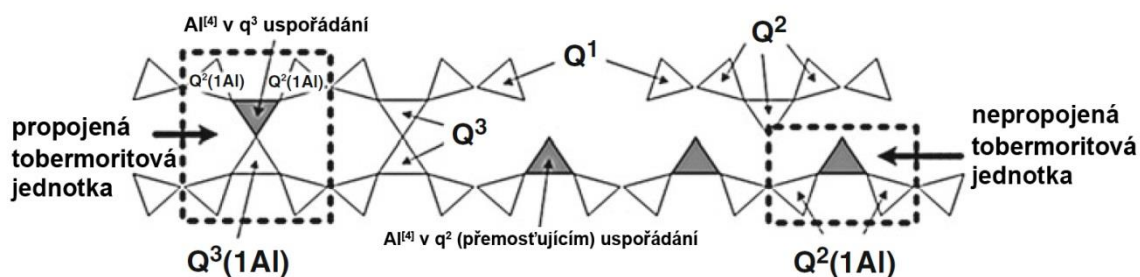


Obr. 2 Tvary kalorimetrických křivek strusky při a) kontaktu s vodou, b) aktivaci NaOH, c) aktivaci vodním sklem [6]

Dosavadní studie se shodují na tom, že hlavním hydratačním produktem alkalicky aktivované strusky je hliníkem substituovaný C–S–H gel. Určité množství chemicky vázaného Ca^{2+} může být také v určitých případech nahrazeno Na^+ . Přítomnost Al a Na v gelu vede k jeho označování zkratkou C–A–S–H, C–(A)–S–H nebo C–(N)–A–S–H, aby byl gel zřetelně odlišen od hydratačních produktů portlandského cementu. Substituce Na^+ se děje především na hranicích zrn kameniva a strusky aktivované vodním sklem. Transitní zóna pak vykazuje snížení poměru Ca/Si vůči zbytku gelu. C–A–S–H gel s chemicky vázaným Na^+ se globálně vyskytuje i ve strusce aktivované NaOH. Geometrie křemičitanových řetězců a termodynamika iontové substituce limituje množství hliníku, které je C–S–H gel schopený pojmout. Maximální poměr Al/Si byl stanoven na 0,20 [7].

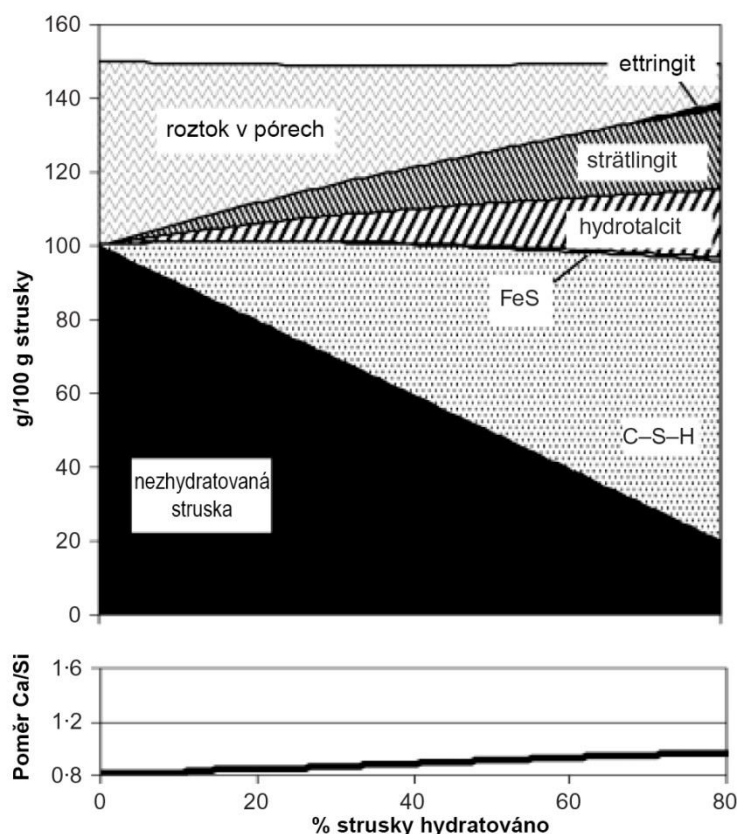
Struktura C–(A)–S–H gelu je podobná struktuře neuspořádaného tobermoritu C–S–H (I). Vysoká míra neuspořádanosti na delší vzdálenosti způsobuje, že se při identifikaci tradičními krystalografickými technikami gel jeví jako převážně amorfni [19]. Při aktivaci NaOH je jeho struktura obecně uspořádanější a poměr Ca/Si v něm je vyšší, než při aktivaci vodním sklem. Hliník v gelu způsobuje, že lineární struktury podobné tobermoritu jsou vzájemně propojené (jednotky Q^3). Množství Q^3 jednotek a tedy stupeň propojení je relativně nízký při použití NaOH, zatímco při použití vodního skla výrazně vzroste. Model propojeného C–(N)–A–S–H gelu vypracoval Myers [22] a nazval jej cross-linked substituted tobermorite model (CSTM). Jeho schematické znázornění je na Obr. 3.

Pokud srovnáme gel vzniklý aktivací vysokopecní strusky s C–S–H gelem vzniklým hydratací portlandského cementu, lze konstatovat tyto základní odlišnosti: Při aktivaci vysokopecní strusky je v gelu přítomen hliník způsobující propojení lineárních tobermoritových jednotek a sodík, který může nahradit část vápníku. Poměr Ca/(Si + Al) je v C–(N)–A–S–H gelu menší než 1,5, zatímco u hydratace portlandského cementu se poměr Ca/Si pohybuje v rozmezí 1,5–2,0. [22]



Obr. 3 Schematické znázornění propojených a nepropojených tobermoritových struktur, které reprezentují obecnou strukturu C–(N)–A–S–H gelu [7]

Aktivací strusky vznikají kromě C–(N)–A–S–H gelu také sekundární produkty. Pokud struska obsahuje vysoký podíl MgO, vzniká hydrotalcit ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$). Při vyšším obsahu Al_2O_3 a nízkém podílu MgO mohou vzniknout fáze jako strätlingit (C_2ASH_8), či zeolitické fáze jako gismondin a garronit [7,16,23]. Ze strusek s vyšším obsahem CaO a nižším obsahem Al_2O_3 může vznikat tetrakalcium aluminohydrát (C_4AH_{13}). Fe_2O_3 obsažený ve strusce může tvořit málo krystalickou fázi podobnou hydrogranátům přibližného složení $C_6AFS_2H_8$ [16]. Malé množství SO_4^{2-} obsažené ve strusce pravděpodobně v pozdějších fázích hydratace tvoří ettringit. Průběh hydratace strusky popsal na základě termodynamických modelů Lothenbach s Gruskovnjakem a je schematicky znázorněn na Obr. 4 [23].



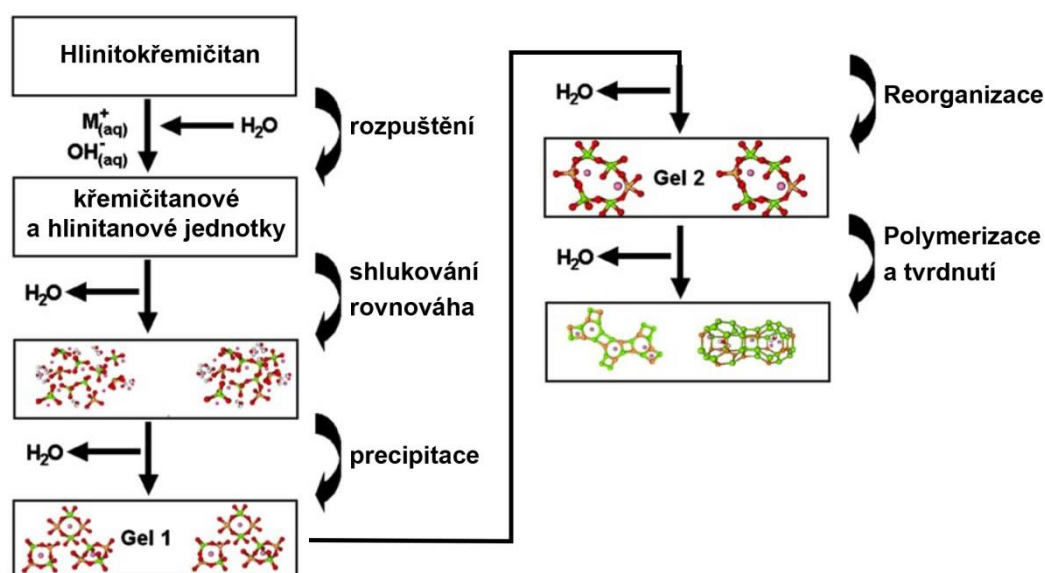
Obr. 4 Průběh hydratace strusky vytvořený na základě termodynamických modelů [23]

2.5.2 Alkalická aktivace vysokoteplotního popílku

Vysokoteplotní popílek spadá mezi suroviny s nízkým obsahem vápníku a tvoří hydratační produkty odlišného charakteru, než vysokopecní struska. Právě alkalickou aktivaci surovin s nízkým obsahem vápníku (konkrétně metakaolinu) začal zkoumat v 70. letech 20. století Davidovits, který se snažil najít ohnivzdornou náhradu organických polymerů. Reakční mechanismus alkalické aktivace popsal jako anorganickou polykondenzaci monomerních jednotek (křemičitanových a hlinitanových) za vzniku trojrozměrné struktury podobné organickým polymerním sítím. Pro pojivo také zavedl vlastní názvosloví a pojmenoval jej dnes již populárním názvem geopolymér [7,24].

V prvním kroku alkalické aktivace popílku dochází podobně jako při aktivaci strusky k rozpouštění (hydrolýze) amorfních hlinitokřemičitanů obsažených v mikrosférách za přítomnosti alkalického aktivátoru. Ve vodě tak vznikají křemičitanové a hlinitanové jednotky. Rychlost rozpouštění je mimo jiné silně závislá na pH prostředí. Jednotky se poté shlukují do větších útvarů a po dosažení meze rozpustnosti precipitují ve formě neuspořádaného, vysoce zesíťovaného N-A-S-H gelu [7,8]. Voda v gelu není chemicky vázána, jak by se z jeho označení mohlo zdát. Bylo zjištěno, že příliš vysoké množství aktivátoru může rychlost tvorby gelu i snížit (při aktivaci NaOH byl stanoven maximální poměr Na/Al = 0,63). To je způsobeno párováním iontů v roztoku, zvýšenou rychlostí rozpouštění gelu v porovnání s rychlostí jeho tvorby, nebo malým množstvím dostupné vody [25].

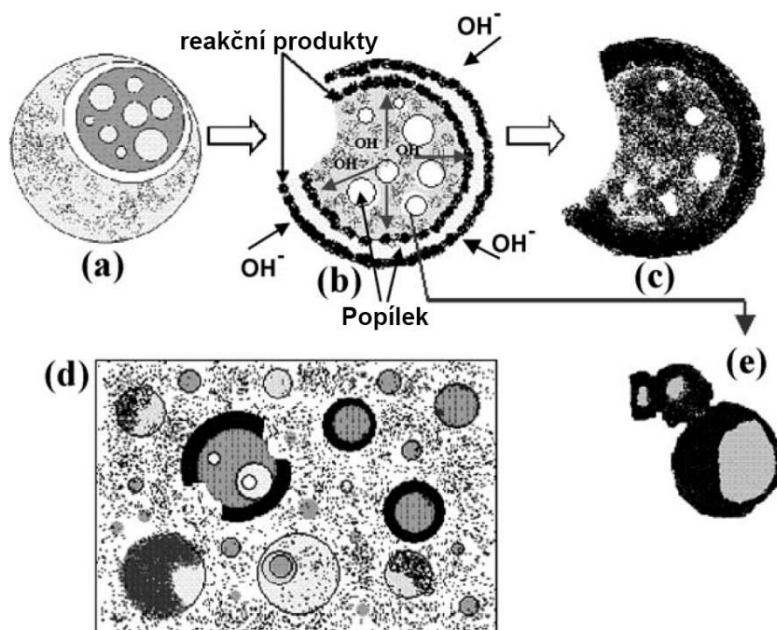
Davidovits, Glukhovskiy a další autoři přirovnali alkalickou aktivaci surovin s nízkým obsahem vápníku k hydrotermální syntéze zeolitů, jelikož jsou zeolitické fáze jako herschelit, faujasit, nebo sodalit v těchto pojivech často identifikovány (obzvláště při zvýšených teplotách). Samotný gel je přirovnáván k prekurzorům gelů zeolitové syntézy a lze v něm v nano-měřítku identifikovat strukturní jednotky podobné těm zeolitickým. Pomocí FTIR bylo zjištěno, že má vzniklý gel dvě stadia vývoje. Zpočátku vytvořený metastabilní/přechodný „gel 1“ bohatší na hliník a vazby Si–O–Al se během dnů až týdnů vyvine v stabilnější „gel 2“, bohatší na křemík, s vysokým stupněm trojrozměrného zesítení. Schematický a velmi zjednodušený reakční mechanismus aktivace popílku je znázorněn na Obr. 5. Voda uvolněná při polykondenzaci zůstává uzavřena v pórech pojiva. Křemík i hliník v konečném stádiu gelu vystupují v tetraedrické koordinaci, záporný náboj hliníku je kompenzován kationty alkalického aktivátoru. Kationty v gelu jsou zpravidla hydratovány, nejčastěji asociují k záporně nabitým kyslíkovým iontům a dle charakteru sítě se mohou do jisté míry účastnit iontové výměny. Kyslík se uvnitř sítě vyskytuje téměř výhradně jako přemostující prvek [7,8,25,26].



Obr. 5 Schematický a zjednodušený model alkalické aktivace popílku [8]

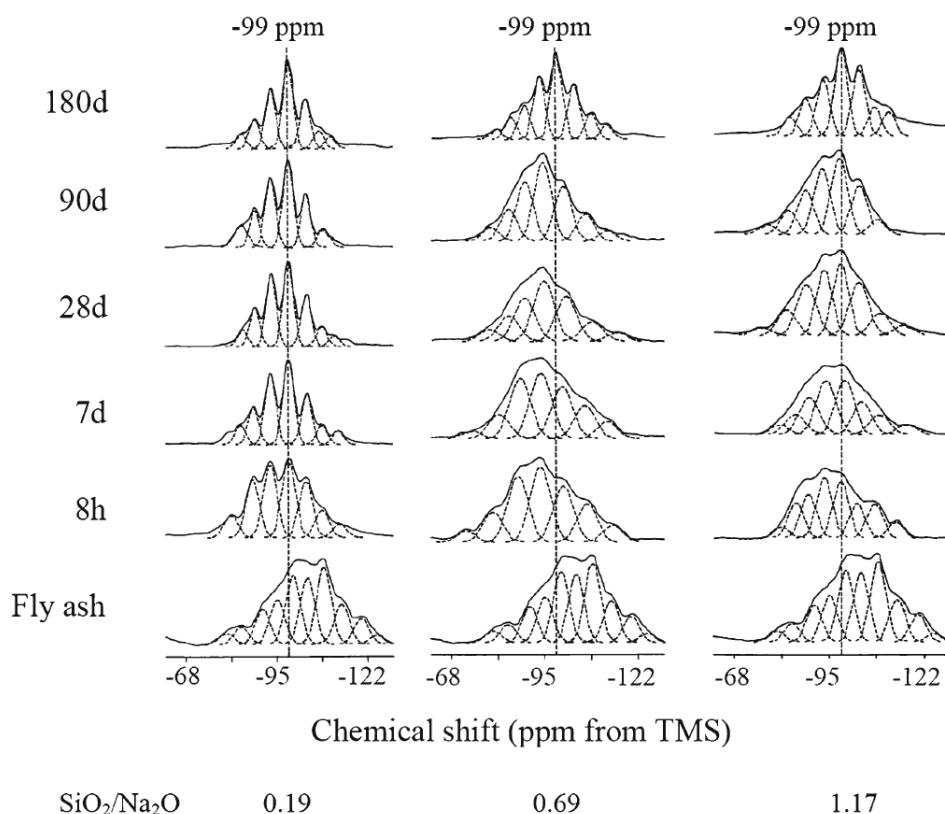
Vysokoteplotní popílek je silně heterogenní materiál, jehož složení závisí na mnoha faktorech, což může významně ovlivnit množství a složení fází, které podléhají alkalické aktivaci. Model alkalické aktivace zohledňující mikrostrukturu popílku vytvořil Fernández-Jiménez a je znázorněn na Obr. 6 [26]. Alkálie působí v jednom místě na částici popílku (a), vytváří tak rostoucí otvor a současně odhalují menší částice uvnitř (b). Mikrosféry jsou tak vystaveny působení alkálií ze dvou směrů (zevnitř ven a z vnější části dovnitř). Po určité době hydratační produkty zaplní meziprostor uvnitř částice a vytvoří tak vrstvu zabraňující dalšímu působení alkálií na menší částice. Reakční rychlost se tak sníží a je řízena difúzí. Výzkum naznačuje, že permeabilita vrstev hydratačních produktů se dle času vzniku mění. Popis alkalické aktivace popílků dále komplikuje fakt, že popsání procesů nejsou uniformní

v celém objemu gelu, nýbrž pouze lokálně a závisí na lokálním složení, morfologii částic a pH. V posledním stádiu reakce je částice popílku zcela, nebo téměř zcela pohlcena produkty hydratace (c). Vznikne tak mikrostruktura znázorněná v (d). [7,26]



Obr. 6 Mikrostrukturální model alkalické aktivace popílku navržený Fernández-Jiménezem [26]

Mechanismus alkalické aktivace popílku závisí i na volbě aktivátoru. V případě aktivace vodním sklem jsou ve vodě již před začátkem reakce rozpuštěné křemičité útvary. Hliník, který by v roztoku NaOH tvořil především monomerní aniontové jednotky, je v přítomnosti rozpuštěných křemičitanů schopen tvořit komplexnější oligomerní aniontové útvary substitucí za křemík. Po rozpuštění určitého množství skelné fáze popílku může docházet k precipitaci gelu na povrchu mikrosfér. V případě aktivace vodním sklem však oligomerní útvary v roztoku poskytují mnohem větší počet nukleačních center, než povrch popílku. Proto v roztoku dojde ke vzniku kondenzovaných struktur koloidních rozměrů a následně gelu. V mikrostruktuře zhydratovaného popílku lze jednotlivé kondenzované struktury pozorovat. Gel vzniklý tímto způsobem je víceméně homogenní, vykazuje nižší porozitu a větší propojenost na rozdíl od gelu vzniklého růstem z povrchu částic, který nastává při aktivaci NaOH. Dalším důsledkem přítomnosti oligomerních aniontových útvarů je potlačení vzniku krystalických zeolitů, které se vyskytují zpravidla pouze při aktivaci popílku NaOH. Vznik vrstvy produktů na povrchu částic aktivací NaOH má za následek rychlejší průběh reakce v pozdějších etapách hydratace ve srovnání s aktivací vodním sklem. Po vzniku gelu z roztoku je totiž velmi omezen konvekční transport aniontových útvarů, zatímco mezi částicemi s vrstvou produktů je transport útvarů limitován pouze difúzí povrchovou vrstvou. Spektra ^{29}Si MAS NMR na Obr. 7 znázorňují krystalinitu a propojenost gelu v závislosti na čase a množství rozpuštěného křemíku v aktivátoru (poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$). Ze spekter je patrné, že nižší poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ má za následek vyšší krystalinitu gelu (ostrota píků) a nižší propojenost (menší chemický posun do kladnějších hodnot) [27,28].



Obr. 7 ^{29}Si MAS NMR spektra alkalicky aktivovaného popílku roztokem křemičitanu sodného o různém poměru $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ v různých dobách zrání [7]

2.5.3 Alkalická aktivace systému struska-popílek

Zatím není zcela jasné, jakým způsobem se struska a popílek během alkalické aktivace ovlivňují. Řada publikací uvádí, že alkalickou aktivací systému vysokopevní strusky s vysokoteplotním popílkem vznikají oba hlavní výše popsané produkty: C–(N)–A–S–H gel (především s lineárními řetězci podobnými tobermoritu) a N–A–S–H gel (se zesíťovanou strukturou podobnou zeolitickým prekurzorům) [7,29,30,32].

Yu v nedávném výzkumu uvedl, že po provedené FTIR analýze AAM na bázi strusky a popílku (s obsahem strusky 50–100 %hm.) v některých vzorcích nenalezl absorpční pás typický pro N–A–S–H gel. To by mohlo znamenat, že N–A–S–H gel vzniklý při obsahu strusky vyšším, než 50 %hm., má odlišnou strukturu. Dle jeho hypotézy mají rozpuštěné křemičitanové a hlinitanové jednotky v roztoku vyšší tendenci reagovat s Ca, což brání vytvoření dostatečné koncentrace těchto jednotek k vytvoření zesíťovaného N–A–S–H gelu [33].

Provis provedl velmi extenzivní výzkum alkalicky aktivovaných pojiv na bázi strusky a popílku v celém rozsahu míšení. Kombinací výsledků analytických technik XRD, FTIR, TG, ESEM a EDX vyvodil poměrně zásadní informace. Jako hlavní produkt aktivace pojiv s obsahem strusky ≥ 50 %hm. je C–(N)–A–S–H gel pravděpodobně více síťovaný, než C–(A)–S–H gel samotné alkalicky aktivované strusky. Nad 75 %hm. strusky lze na krátké vzdálenosti identifikovat dva typy tohoto gelu lišící se propojeností a množstvím Ca.

S obsahem popílku $> 50 \text{ \%hm.}$ je hlavním produktem hybridní N-(C)-A-S-H gel s nízkým obsahem vápníku spíše podobný geopolymerním strukturám. Díky vyššímu stupni síťování je voda v tomto gelu efektivněji zadržována (póry jsou menší). Při vyšším obsahu popílku (75 \%hm.) je možné kromě výše zmíněného N-(C)-A-S-H gelu nalézt také N-A-S-H gel [34].

Lloyd zjistil, že se zvyšujícím se obsahem strusky (a obecně vyšším obsahem Ca v pojivu) roste koncentrace Na^+ v roztoku uvnitř pórů, což potvrzuje omezenější schopnost C-(N)-A-S-H gelu vázat alkálie v porovnání s N-A-S-H gelem. To může mít negativní vliv na vyluhování alkálií a tvorbu výkvětů [35].

Při zkoumání mikrostruktury směsi struska-popílek v poměru 1 : 1 zjistil Lloyd pomocí SEM-EDX, že zrna strusky byla obklopena oblastmi se sníženou koncentrací Ca a Si, což dle něj mohlo být způsobeno buď tvorbou hydrátů bohatých na hořčík (hydrotalcit), či přítomností nerozpustné hořečnaté fáze ve strusce. Absence této oblasti kolem zrn po aktivaci samotné strusky naznačuje, že rozpuštěné útvary z popílku ovlivňují reakční mechanismus strusky [27].

Pomocí rentgenové tomografie bylo zjištěno, že se zvyšujícím se množstvím strusky klesá pórovitost. Při množství strusky nižším, než cca 50 \%hm. pojiva nebyl zaznamenán pokles pórovitosti v čase, zatímco u systémů s vyšším obsahem strusky ano. Při vysokých poměrech Ca/Si se současně nízkým obsahem Al vzniká v pojivové fázi portlandit [7].

Bylo obecně potvrzeno, že se zvyšujícím se množstvím strusky roste mechanická pevnost materiálu a objemová změna pojiva [29,30,33]. Puertas zjistil, že mechanické vlastnosti pojivových systémů struska-popílek závisí více na poměru struska/popílek a teplotě přípravy, než na množství aktivátoru [36]. Yu na základě svého výzkumu vyslovil hypotézu, že optimální modul aktivátoru (M_S ; molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) se mění s poměrem struska : popílek. Pro poměr 1 : 1 je dle něj optimální modul aktivátoru 1,2. Veškeré své výsledky shrnul tvrzením, že pro nejvyšší pevnost nesmí být modul aktivátoru ani příliš nízký ani příliš vysoký (optimálně mezi 1,0–1,8) [33]. Mechanickými testy vzorků alkalicky aktivovaného betonu na bázi popílku a strusky (v poměru 1 : 3) s NaOH jako aktivátorem bylo zjištěno, že dochází k nárůstu pevnosti v tlaku do určitého maximálního množství použitého NaOH [4].

2.6 Trvanlivost alkalicky aktivovaných materiálů

Betonové výrobky a konstrukce jsou v praxi vystavovány různým typům agresivního prostředí. Schopnost betonu odolávat korozivním procesům a zachovávat si své vlastnosti je nazývána jako trvanlivost. Obsahem této kapitoly bude popis jednotlivých korozních procesů a okolností, které trvanlivost betonu ovlivňují. Pozornost byla omezena pouze na procesy testované v experimentální části práce.

Korozní procesy betonu na bázi PC jsou již poměrně dobře prozkoumány. Pokud mají alkalicky aktivované materiály tento konstrukční materiál nahradit, musí vykazovat ve stejných agresivních podmínkách alespoň podobnou odolnost. Krátká trvanlivost by totiž alkalicky aktivované materiály, i přes své výhody v podobě nízké ceny a ekologičnosti, činila ekonomicky nevýhodnými.

Existuje řada testů vyvinutých pro zjišťování trvanlivosti betonů na bázi PC. Otázkou je, zda tyto testy lze využít i v případě AAM, jelikož jejich povaha nemusí vždy spolehlivě odrážet chování AAM v reálném agresivním prostředí. Problematické jsou zejména chemické korozní procesy, ve kterých hraje roli složení a struktura hydratačních produktů. Nedostatek informací o podstatě korozních procesů zatím neumožňuje vytvořit standardizované zkoušky odolnosti pro AAM. Většina výzkumů trvanlivosti AAM proto standardizované zkoušky pro cementové betony používá, případně je upravuje. Skupina RILEM nedávno vytvořila publikaci shrnující doposud provedené výzkumy a testovací metody v oblasti trvanlivosti AAM [7]. Na základě jejich výsledků pak doporučila úpravy zkoušek, které je nutné provést v případě testování AAM. Tato publikace sloužila jako základní zdroj informací pro návrh experimentálních technik v této práci.

V jednotlivých podkapitolách věnovaných různým aspektům trvanlivosti jsou vždy popsány rozdíly a podobnosti mezi AAM a betony na bázi PC. Informace o obou systémech jsou důležité k popisu podstaty testovacích procedur a k obhájení jejich případných úprav.

Testy trvanlivosti použité v experimentální části byly voleny na základě několika kritérií:

- Testy mají imitovat prostředí, se kterým beton nejčastěji přijde do styku.
- Testy nesmí být příliš náročné na vybavení.
- Testy nesmí být příliš časově náročné.

Na základě těchto požadavků byly zvoleny testy síranové odolnosti, odolnosti vůči organickým kyselinám, odolnosti vůči karbonataci, mrazuvzdornosti a odolnosti povrchu betonu vůči vodě a chemickým rozmrazovacím látkám. Zkoumána byla také porozita materiálu, která je s trvanlivostí úzce spjata.

2.6.1 Síranová odolnost

Rozlišují se obecně 2 typy síranové koroze betonů. Vnitřní, ve které hraje roli vysoký obsah síranů v pojivu a vnější, která probíhá při kontaktu betonu s mořskou, podzemní, či odpadní vodou obsahující vyšší množství rozpuštěných síranů. Jelikož je vnitřní síranové korozi běžně zabráněno již vhodnou volbou surovin (záměsové vody a kameniva s nízkým obsahem síranů), je důležitější síranová koroze vnější.

Rozpuštěné sírany mají především vliv na pojivovou fázi, tudíž je míra jejich působení závislá na permeabilitě betonu, kterou lze obecně ovlivnit vodním součinitelem (a v případě AAM i volbou a množstvím aktivátoru) [7].

Při vystavení betonu na bázi PC působení Na_2SO_4 dochází k reakci s hydratačními produkty obsahujícími vápník (C–S–H gel a portlandit) za tvorby sádrovce ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a/nebo sekundárního ettringitu ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$). Vznikající produkty způsobují objemovou expanzi betonu, trhliny a oprýskání. Vlivem vznikajících produktů pevnost materiálu nejprve roste a poté klesá. Při působení MgSO_4 , dochází k ještě výraznější dekalifikaci, vzniká bruncit (MgSO_4) se sádrovcem a materiál vykazuje vyšší míru koroze, než v případě Na_2SO_4 . Hořčík také nahrazuje Ca^{2+} v C–S–H gelu, čímž jej destabilizuje. Ettringit zde nevzniká v důsledku nízkého pH prostředí nasyceného MgSO_4 [37].

Ismail a kol. zkoumal mikrostrukturní změny v alkalicky aktivovaném systému struska-popílek a dospěl k závěru, že Na_2SO_4 nezpůsobuje žádnou zdánlivou degradaci těchto pojiv, jelikož s použitím XRD, FTIR a SEM nenalezl po 3 měsících uložení v jeho 5% roztoku žádné nové fáze obsahující síru. Nezměněn zůstal i poměr Ca/Si v C–(A)–S–H gelu. S těmito výroky souhlasí i studie síranové odolnosti alkalicky aktivované strusky nezávisle provedené Komljenovićem a Bakharevem. MgSO_4 je v případě systému struska-popílek agresivnější než Na_2SO_4 a při kontaktu s AAM dekalifikuje hydratační produkty za vzniku sádrovce. EDX analýza pojiva v tomto případě zjistila po 3 měsících uložení v 5% roztoku MgSO_4 pokles průměrné hodnoty Ca/Si v pojivu z 0,5 na 0,2. Produkty koroze způsobují objemovou expanzi a ztrátu koheze pojiva, což se projeví dočasným zlepšením a následně zhoršením pevnosti materiálu [37,38,39].

Z předchozích řádků je zjevné, že přítomný kationt hraje v síranové korozi velmi důležitou roli. Krivenko provedl srovnávací studii koroze betonů s různými sírany a pojivy (alkalicky aktivovanou struskou a portlandským cementem). Koroze narůstala s přítomností daného kationtu dle následující řady: Na^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , NH_4^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} . Ve všech případech měla AAS lepší odolnost, než materiál na bázi PC [6]. Ke stejnému výsledku došel i Bakharev s MgSO_4 a Na_2SO_4 [37].

Testovací metody síranové koroze nejčastěji spočívají v ponoření vzorku do roztoku síranu o určité koncentraci a následném měření délkových změn nebo pevnosti v tlaku či ohybu. Skupina RILEM doporučuje pro AAM stejné zkoušky, jak pro cementový beton. Navrhují pouze v existujících testech a normách vhodně upravit části týkající se přípravy a ošetřování těles. Ve státech EU je odolnost vůči síranům dána normovaným složením betonu, tudíž neexistují normované zkoušky, které by síranovou korozi měřily. Existují však různá

zpřisňující kritéria pro výrobky odolávající síranové korozi. Například síranové rozpínání stanovené dle metodiky TZÚS IP 0400 T 007 musí být menší než $0,6 \text{ mm} \cdot \text{m}^{-1}$, obsah C_3A v portlandském slínku max. 8 % a obsah C_3A ve vysokopecním cementu CEM III/A 32,5 R (svc) max. 4 % [40]. Ve světě užívané zkoušky zahrnují např. ASTM C 1012, CEN test, NMS test, SVA test, švýcarský standard SIA 262/1 appendix D a další [7].

2.6.2 Odolnost vůči kyselinám

Většina betonových výrobků není vystavena působení kyselých látek. Existují však případy, kdy je odolnost vůči kyselinám důležitá (např. při kontaktu s odpadními vodami, kyselým deštěm, zvířecími výkaly, kyselou půdou, nebo ve specifických průmyslových odvětvích). Nejčastěji přichází beton do kontaktu s biogenní kyselinou sírovou vznikající bakteriální oxidací H_2S v odpadním potrubí. Podmínky tohoto prostředí je v laboratoři velmi obtížné napodobit a v praxi existují komplexní testy zahrnující speciální vybavení a bakterie. Při korozi kyselinou sírovou vznikají na povrchu betonu korozní produkty zahrnující zejména sádrovec, který je v odpadním potrubí průběžně odnášen proudem, zatímco v laboratorních podmínkách pokrývá povrch vzorku a zpomaluje další korozi. Z toho důvodu bývá v experimentech H_2SO_4 nahrazována HCl (vznikají rozpustnější produkty) a povrch vzorku je obrušován. Vzhledem k materiální náročnosti těchto testů byl AAM v experimentální části podroben působení kyseliny octové [6,41].

Organické kyseliny jsou součástí tekutých složek zemědělských odpadů. Tekuté výkaly obsahují kyselinu octovou, propionovou, máselnou, valerovou aj.; silážní tekutiny obsahují kyselinu mléčnou, octovou a propionovou; melasa, jakožto odpad z výroby cukru, obsahuje kyselinu mléčnou, jablečnou, octovou, šťavelovou, akonitovou a jantarovou. V reálu jsou přítomny faktory jako obrušování povrchu, periodické vysychání a smáčení, přítomnost bakterií popř. pevného podílu v odpadních vodách apod. Všechny vyjmenované kyseliny působí na beton odlišně. Některé vytváří při kontaktu s pojivem nerozpustné produkty, což mění kinetiku degradace [41]. Nejčastěji je z organických kyselin používána kyselina octová, jelikož je octan vápenatý dobře rozpustný ve vodě, kyselina má oproti jiným lépe snesitelný zápach a dle Bertrona [42] má podobnou míru agresivity jako kyselina máselná a valerová.

Při kontaktu kyseliny s betonem na bázi PC dochází k acidobazické reakci s pojivem za vzniku více, či méně rozpustných solí. Kyselina octová reaguje s portlanditem, C–S–H gelem a hydratovanými hlinitanovými fázemi (např. C_3AH_6) za vzniku ve vodě dobře rozpustného octanu vápenatého. Zpravidla tedy vzorky nevykazují nárůst korozních produktů na jejich povrchu. Málo rozpustné produkty naopak tvoří kyselina šťavelová, vinná, citronová a jablečná. Důležitou roli hraje kromě formace solí také komplexace kationtů uvolněných z pojiva s anionty kyselin, což může urychlit degradační proces. Při degradaci jsou ve zkorodované vrstvě nejprve rozpuštěny hydratované krystalické fáze jako portlandit a ettringit (pH 9–12). Při pH nižším, než 9 je ve zkorodované vrstvě pojiva dekalifikován C–S–H gel a zůstávají zde pouze zbytky hydratačních produktů složené z křemíku, hliníku a železa (amorfní křemičitý gel). Zbytky produktů, které jsou částečně rozpuštěny ve vnější části a zachovány ve vnitřní části, ovlivňují difúzi kyseliny do materiálu. Popsaný mechanismus koroze je podobný pro organické i anorganické kyseliny s rozpustnými vápenatými solemi

(HCl, HNO₃). Vznik nerozpustných solí a další faktory jako např. tvorba chelátů kyselinou šťavelovou dále ovlivňují korozní průběh, což je však mimo rozsah této práce [6,41].

Alkalicky aktivované materiály bývají označovány jako vysoce odolné vůči kyselinám, nicméně stále chybí detailnější výzkum a dlouhodobé zkoušky pro jejich užití v praxi. Průběh koroze alkalicky aktivovaného systému struska-popílek lze přirovnat k průběhu v cementovém betonu ve smyslu, že dochází k dekalifikaci pojiva. AAM však oproti cementovému betonu vykazuje důležité odlišnosti: v mikrostruktuře neobsahuje portlandit, ettringit a další hydratované vápenaté fáze; křemičitý gel zanechaný po korozi vykazuje vyšší hustotu a nižší permeabilitu (která souvisí s nižším poměrem Ca/Si a povahou C–(A)–S–H gelu), což zpomaluje transport kyseliny dovnitř betonu a rozpuštěných solí ven. Vyšší odolnost betonu na bázi alkalicky aktivované strusky a popílku oproti cementovému betonu potvrdil Bakharev mechanickými zkouškami po dvanáctiměsíčním uložení v kyselině octové. Pomocí SEM-EDX také zjistil, že zkorodovaná vrstva byla ochuzena o vápník. XRD analýza nezjistila žádné nové produkty, což souhlasí s popsáním průběhem koroze [6,7,43].

Vzhledem k relativně nízkému vystavení betonu vlivu kyselin neexistují standardizované metody měření odolnosti vůči kyselinám. Navíc každý případ, kdy je beton vystaven kyselému prostředí, je v praxi velmi specifický. Existuje řada různých testů vypracovaných pro betony na bázi PC, které většinou mají za úkol reprodukovat co nejvěrněji podmínky v reálném užití a současně urychlit degradační proces. Důležité je zvolit agresivní prostředí, velikost vzorků, poměr povrch vzorku / voda, přítomnost mechanické abraze, sušící cykly apod. Měří se hlavně ztráta pevnosti v tlaku, hloubka zkorodované vrstvy a ztráta hmotnosti [7].

2.6.3 Porozita

Trvanlivost betonových výrobků je úzce spjata s jejich mikrostrukturou. V zatvrdlé pojivové fázi se nachází póry různých velikostí a tvarů, které jsou zodpovědné za transport agresivních látek dovnitř materiálu. Transportní mechanismy zahrnují difúzi (koncentrační gradient), permeaci (gradient absolutního tlaku), kapilární jevy a migraci iontů (přítomnost elektrického pole). Pro každý z mechanismů byla navržena již řada měřících technik. Vzhledem ke komplikovanosti těchto mechanismů však zatím žádná z nich nebyla schopna přesvědčivě napodobovat reálné podmínky [44,45].

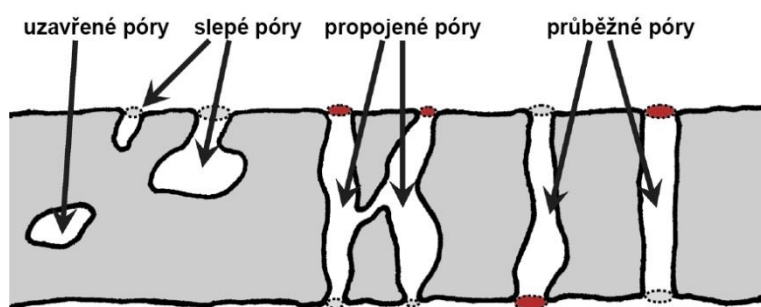
Póry v betonu lze rozdělit do několika kategorií [46]:

- a) makro dutiny nepravidelného tvaru vzniklé nedokonalým vypuzením vzduchu při zhutňování směsi;
- b) póry v zrnech kameniva zvyšující izolační schopnosti a zhoršující mechanické vlastnosti;
- c) sférické uzavřené póry (100–300 μm) po použití provzdušňovacích přísad za účelem zvýšení mrazuvzdornosti betonu;
- d) kapilární póry (0,1–10 μm) vznikající mezi částicemi hydratujících surovin;
- e) gelové póry (1–10 nm) vyskytující se uvnitř pevných hydrátů (např. C–S–H gelu).

Vzhledem k trvanlivosti jsou nejdůležitější makropóry, které lze vypudit dostatečným zhutněním, a kapilární póry, které jsou silně ovlivněny vodním součinitelem a stupněm hydratace. Čím je vyšší kapilární poróvitost, tím více jsou póry propojeny a beton je náchylnější k průniku agresivních látek dovnitř. Snížením vodního součinitele či použitím dostatečné doby ošetřování lze spojitost pórů omezit [46].

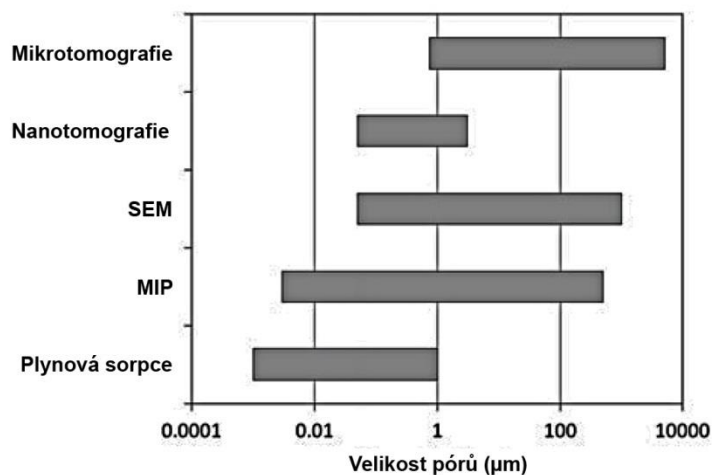
Nejčastěji užívané metody charakterizace poróvitosti v pojivu jsou plynová sorpce a rtuťová porozimetrie. Měřením sorpce plynů (obvykle dusíku, argonu, či helia) lze vypočítat distribuci velikosti pórů v rozsahu 0,001–1 μm . Používá se při tom algoritmů jako Barrett-Joyner-Halenda (BJH) nebo Brauner-Emmet-Teller (BET). Největší nevýhodou této metody je nemožnost měřit póry větší, než 1 μm . Celková porozita stanovená touto metodou je pak 6–8krát menší, než celková porozita stanovená gravimetricky (vážením vzorku vysušeného a nasáklého vodou). Modely předpokládají válcový tvar pórů, což neodpovídá komplexním geometriím pórů v pojivech [7].

Rtuťovou porozimetrií lze měřit póry v rozsahu zhruba 0,01–100 μm , což je rozsah zahrnující kapilární póry. Tato metoda je navíc přístrojově jednoduše dostupná. Distribuce velikosti pórů však ztrácí přesnost, když mají póry komplexní geometrie. Rtuťová porozimetrie totiž registruje efektivní velikost póru jen jako jeho nejširší místo vstupu (tzv. „ink-bottle efekt“). V praxi to znamená, že zjištěná velikost póru je zpravidla menší, než kdyby byl pór sledován např. pomocí SEM. Schematické znázornění ink-bottle efektu je uvedeno na Obr. 8 [57]. Modelem pórů je i v této metodě válec. Další nevýhodou rtuťové porozimetrie je malá velikost měřící cely, která v případě této práce pojala vzorek o maximální šířce 15 mm a délce 25 mm. Takto malé vzorky pravděpodobně nedokážou spolehlivě popsat strukturu celého betonu, který je ve své podstatě značně heterogenní. Použitá rtuť je navíc vháněna do vzorku pod vysokým tlakem, což může způsobit destrukci materiálu [7].



Obr. 8 Schematické znázornění pórů, které rtuťová porozimetrie nedetekuje (uzavřené, slepé) a pórů, jejichž detekovaná velikost je rovna velikosti největšího vstupu (propojené, průběžné) [57]

Další méně užívané metody charakterizace porozity zahrnují například trojdimenzionální rentgenovou tomografii nebo intruzi Woodova kovu a následné zkoumání řezu pomocí SEM. Rozsahy zmíněných metod jsou znázorněny na Obr. 9 [7]. V ČR existuje norma ČSN EN 12390-8 pro měření hloubky průsaku tlakovou vodou. Pokud je maximální hloubka < 50 mm, je beton označen jako vodonepropustný [65].



Obr. 9 Přehled metod charakterizace porozity a jejich rozsah [7]

Lloyd zkoumal porozitu alkalicky aktivovaných směsí různých popílků se struskou. Gravimetrickou metodou zjistil, že celková porozita AAM byla vždy nižší, než porozita cementové pasty. Porozita klesala s rostoucím množstvím vodního skla (do hodnoty poměru $\text{Na}_2\text{O}/\text{pojivo} = 0,07$). Dále také po intruzi vzorků Woodovým kovem a pozorování řezu SEM zjistil, že v AAM na rozdíl od cementové pasty chyběly konvenční kapilární póry, které byly nahrazeny dvěma odlišnými typy pórů. Prvním typem byly póry o něco větší, než jsou gelové póry v cementových pastách, které tvořily většinu porozity pojiva. Tento nálezný vysvětloval Lloyd tím, že při aktivaci popílku a strusky vodním sklem rostly hydratační produkty rovnoměrně v celém objemu kapalně fáze a ne z povrchu částic (jak je tomu při hydrataci PC). Druhým typem byly větší póry podobné kapilárním (od 1 do 10 μm), které vznikly rozpouštěním povrchu částic popílku. Od konvenčních kapilárních pórů se však lišily tím, že byly vždy separovány oblastmi gelu. Menší „kapilární“ póry v gelu se tedy jeví jako limitní pro transport. Pokud se do větších pórů lze dostat pouze skrz malé póry, je pravděpodobné, že jejich sledování pomocí rtuťové porozimetrie bude zkresleno v důsledku ink-bottle efektu [48].

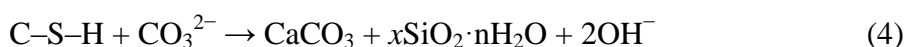
Häkkinen zkoumal porozitu vodním sklem aktivované strusky pomocí rtuťové porozimetrie. Na rozdíl od cementového pojiva, které vykazovalo unimodální distribuci pórů, AAS vykazovala distribuci bimodální s porozitou buď menší než 20 nm nebo větší než 1 μm . Tento výsledek koresponduje s předchozími výsledky Lloyda [47].

Neithalath srovnával porozitu AAS s pastou hydratovaného cementu s přídavkem popílku pomocí rtuťové porozimetrie. Výsledkem byla unimodální distribuce pórů AAM podobná s distribucí pórů cementové pasty [49].

Zkoumáním AAM třídízenzionální rentgenovou mikrotomografií bylo zjištěno, že delší čas uložení a vyšší obsah strusky snižuje celkovou porozitu pojiva. Pokles se projeví zejména nad 50 % obsahu strusky v pojivu, jelikož hydratačním produktům začne dominovat C–A–S–H gel, který na rozdíl od N–A–S–H gelu chemicky váže vodu [45].

2.6.4 Odolnost vůči karbonataci

Atmosférický oxid uhličitý způsobuje v betonu na bázi PC nevratné změny, které vedou ke snížení mechanických vlastností a trvanlivosti. Tento degradační proces je nazýván jako karbonatace. CO_2 nejprve sorbuje do pórů materiálu a rozpouští se v přítomné kapalině za vzniku iontů CO_3^{2-} . Následně dochází k reakci CO_3^{2-} s ionty alkalických kovů, či kovů alkalických zemin rozpuštěných v pórech, nebo obsažených v pojivových fázích. Vznikají tak uhličitany, roste pórovitost a snižuje se pH v pórech. Postižené fáze zahrnují zejména portlandit a C–S–H gel. Reakce těchto fází s rozpuštěným CO_2 popisují rovnice (3) a (4) [6]. Karbonatace probíhá v atmosférickém prostředí obecně pomalu, jelikož je koncentrace CO_2 v atmosféře relativně nízká (0,03–0,04 %) stejně jako permeabilita betonu [7].



Karbonataci cementového betonu ovlivňuje hlavně difuzivita a permeabilita pórů, vlhkost vzduchu a teplota. Bylo zjištěno, že cementový beton obsahující příměsi snižující množství $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (např. struska, popílek) má vyšší náchylnost ke karbonataci. Na druhou stranu výzkumy ukazují, že použití příměsí obecně zvyšuje trvanlivost a snižuje míru koroze ocelové výztuže, která by v prostředí více náchylném ke karbonataci měla teoreticky vykazovat opačné chování. Testovací procedury založené na měření hloubky karbonatace pomocí roztoku fenolftaleinu, tak pravděpodobně neodráží veškeré důležité aspekty karbonatačního procesu pro směsné cementy a AAM [7].

Karbonatace bývá testována v prostředí o určité teplotě s regulovaným obsahem CO_2 a konstantní vlhkostí. V mnoha testech je použito 100% atmosféry CO_2 k urychlení procesu, což má však za následek procesy velmi odlišné od reality. S vývojem přístrojů, které dokážou kontrolovat koncentraci CO_2 , teplotu a vlhkost byly vytvořeny normy s reálnějšími podmínkami pro testování karbonatace cementových betonů. Mezi nimi je i v česku platná norma ČSN EN 13295 [62], která doporučuje 1% koncentraci CO_2 ve zkušebním prostředí. Difúze a reakce CO_2 je nejrychlejší ve středně vlhkém prostředí (50–70 % relativní vlhkosti). Vzorky jsou po určité době vždy vytaženy z komory a na lomovou plochu je aplikován 1% roztok fenolftaleinu v ethanolu. Karbonatací nezasažená oblast se pak zbarví do fialova v důsledku vysokého pH [7].

Poměrně málo výzkumu bylo doposud věnováno karbonataci AAM. Dostupné testy, věnované výhradně alkalicky aktivované strusce, se shodují, že materiály na její bázi vykazují vyšší míru karbonatace, než materiály na bázi PC, což je důsledkem rozdílné mikrostruktury – především absence portlanditu [7,50,51].

Jako produkty karbonatace AAS v prostředí nasyceném CO_2 identifikoval Palacios a Puertas uhličitan sodný ($\text{NaCO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), hydrogenuhličitan sodný (NaHCO_3) a různé polymorfni modifikace CaCO_3 . Bernal v podobných podmínkách našla pouze tronu $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a kalcit [7]. Při testech karbonatace v atmosférických podmínkách Bernal po 7 letech v materiálu našla kalcit a vaterit (krystalické modifikace CaCO_3) z karbonatace C–(A)–S–H gelu a uhličitan sodný, hydrogenuhličitan sodný a tronu z karbonatace Na^+ v pórech [52].

Puertas zjistil, že proces karbonatace probíhal odlišně při aktivaci strusky NaOH a vodním sklem. V prvním případě klesala porozita, zvyšovala se koheze pojiva a také mechanická pevnost, zatímco v druhém případě porozita rostla a mechanická pevnost se snižovala. Důvodem je pravděpodobně precipitace většího množství uhličitanu vápenatého v pórech strusky aktivované NaOH. Vliv zde hraje struktura C–A–S–H gelu, který má při aktivaci NaOH vyšší poměr Ca/Si [50].

Bernal zjistila, že po 7 letech karbonatace AAS v atmosférických podmínkách došlo k mnohem menšímu rozsahu karbonatace, než bylo předpovězeno urychlenými testy, což může znamenat, že standardizované testy karbonatace mají menší výpovědní hodnotu pro AAS, než pro betony na bázi PC. Analýza lomové plochy odhalila, že karbonatace v praxi neprobíhá z preferovaného směru ani na preferovaných místech v pojivu. Zajímavé je zjištění, že karbonatace v AAS neproběhla na hranicích zrn kameniva, kde se pravděpodobně vyvinul více zesíťovaný a méně permeabilní C–A–S–H gel [52].

Omezenou vypovídající hodnotu urychlených zkoušek karbonatace také dokazují testy betonových konstrukcí na bázi AAM ve stáří 12–40 let postavených v Polsku, Rusku a na Ukrajině, které vykazovaly dobrou odolnost vůči karbonataci (nárůst hloubky karbonatace byl menší než 0,5 mm za rok) [6].

2.6.5 Mrazuvzdornost

Při cyklickém mrazení a rozmrazování betonu může docházet k degradaci materiálu. Pokud je beton nasycen určitým množstvím vody v pórech, objem vznikajícího ledu přesáhne dostupný objem pórů a způsobí v materiálu tahové napětí. Opakovaným zmrazováním a rozmrazováním pak vznikající napětí může způsobit porušení materiálu. Ke kritickému nasycení dochází často pouze lokálně (např. na povrchu) [46].

Nejdůležitější roli při odolávání mrazu hraje porozita materiálu. Nejvíce nebezpečné jsou kapilární póry, jelikož v pórech průměrem menších než 0,1 μm vlivem zakřivení led vzniká až při teplotách hluboko pod bodem mrazu. Snižováním množství kapilárních pórů se tedy zvýší mrazuvzdornost betonu. Další možností je zvýšit množství vzduchových bublin kulovitěho tvaru o průměru 100–300 μm . Při jejich dostatečném množství (4–6 % betonu) a rovnoměrném rozložení slouží tyto póry jako místa s volným objemem pro růst krystalů ledu z nasycených kapilárních pórů. Zvýšení množství těchto pórů je v praxi dosahováno použitím provzdušňovacích přísad. Nevýhodou provzdušnění je pokles pevnosti betonu [46].

Pro testování mrazuvzdornosti byly vyvinuty normované testy specifikující teplotní režim, trvání cyklů zmrazení/rozmrazení a další podmínky. Po určitém počtu cyklů se vzorky hodnotí vizuálně, ztrátou hmotnosti, či mechanickými zkouškami. Jednoduchá nedestruktivní metoda pro sledování mrazuvzdornosti je také měření dynamického modulu pružnosti pomocí ultrazvukových vln. I přes dlouhodobé užívání zatím nebyl ustanoven žádný vztah mezi laboratorními testy mrazuvzdornosti a mrazuvzdorností betonu v praxi [7]. V česku test mrazuvzdornosti popisuje norma ČSN EN 73 1322 [63].

Vzhledem k tomu, že mrazuvzdornost je podmíněna spíše fyziomechanicky (strukturou pórů, jejich nasycením, mechanickými vlastnostmi materiálu, množstvím pórů), než chemicky, jsou vyvinuté metody považovány za vhodné i pro AAM. Dle dostupných výzkumů vykazují AAM jak na bázi strusky, tak na bázi popílku dobrou mrazuvzdornost, často lepší, než beton na bázi PC [7,53,54,55]. Talling s Krivenkem zjistili, že struska aktivovaná vodním sklem vykazuje vyšší mrazuvzdornost, než při aktivaci NaOH [7].

V určitých případech (chodníky, vozovky, parkoviště apod.) je beton kromě mrazících cyklů vystaven také působení chemických rozmrazovacích látek jako NaCl, či CaCl_2 , které snižují bod tuhnutí vody. Jejich přítomnost v reálném prostředí spojuje kromě možné degradace zamrznáním vody v materiálu ještě korozi chloridovými ionty, které především snižují pH v pórech a představují riziko depasivace ocelové výztuže [46].

Degradace zmrazovaného materiálu je v přítomnosti rozmrazovacích látek (např. NaCl) ještě intenzivnější, jelikož:

- a) vzroste míra nasycení roztoku v pórech (roztoky NaCl jsou hygroskopické),
- b) vzroste vnitřní pnutí materiálu v důsledku teplotních šoků (při rozmrazování ledu posypem NaCl je odebráno skupenské teplo tání z povrchu materiálu a uvnitř materiálu vzniká gradient teploty),
- c) dochází k zamrznání ve vrstvách (různé koncentrace NaCl ve vzdálenosti od povrchu vedou k různým teplotám tuhnutí roztoku),
- d) dochází k přechlazení roztoku [56].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Charakterizace vstupních surovin

Tato kapitola poskytuje přehled a stručný popis vlastností surovin použitých k přípravě zkušebních vzorků. Prvková analýza surovin byla měřena pomocí rentgenové fluorescence přístrojem Xenometrics EX-6600 SSD. Fázové složení bylo zjišťováno rentgenovou difrakční analýzou pomocí přístrojů Siemens D-5005 a Empyrean PANalytical s 3D detektorem PIXcel^{3D}.

3.1.1 Alkalický aktivátor

K alkalické aktivaci strusky a popílku byla použita odpadní alkalická surovina. Obsah Na₂O v aktivátoru činil 7,4 %hm. a obsah SiO₂ 14,0 %hm. Vypočtený molární poměr Na₂O/SiO₂ = 1,8.

3.1.2 Složky alkalicky aktivovaného pojiva

První složkou alkalicky aktivovaného pojiva byla velmi jemně mletá granulovaná vysokopecní struska Štramberk SMŠ 400. Struska byla mletá na měrný povrch 400 m²·kg⁻¹ a obsahovala hlavní oxidy SiO₂, Al₂O₃, CaO a MgO. Minoritní krystalickou část strusky tvořil merwinit, melilit, kalcit a různé křemičitany. Podrobné oxidové složení, fázové složení a získané XRD spektrum strusky uvádí přílohy A.1, A.4 a B.1.

Dále byl v pojivu použit vysokoteplotní popílek z tepelné elektrárny Počerady. Popílek byl z více než 90 % tvořen oxidy SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃. Ve zbývajících částech bylo identifikováno velké množství dalších prvků. Popílek byl převážně krystalický a zahrnoval fáze jako mullit, křemen, hematit, magnetit, cristobalit a další. Podrobné oxidové složení, fázové složení a získané XRD spektrum popílku uvádí přílohy A.2, A.4 a B.2.

3.1.3 Složky referenčního pojiva

V referenčním pojivu byl použit cement CEM I 42,5 R (sc) z cementárny Mokrá. Měrný povrch cementu byl 331 m²·kg⁻¹. Parametry charakterizující jeho složení jsou uvedeny v příloze A.3 (pochází z katalogu výrobce [59]).

3.1.4 Kamenivo

K přípravě vzorků bylo použito těžené, prané kamenivo splňující normu ČSN EN 12620 (kamenivo do betonů) ve frakcích 0–4 mm, 4–8 mm a 8–16 mm. Všechny frakce pocházely z pískovny Žabčice.

3.2 Příprava zkušebních vzorků

3.2.1 Návrh směsi

K návrhu směsí bylo použito postupu uvedeného v knize „Moderní beton“ (M. Collepardi) [46]. Je zřejmé, že tento postup byl vypracován pro beton na bázi PC, tudíž bylo nutné návrh upravit, aby vyhovoval povaze AAM. Detailní popis návrhu a diskuze o jeho vhodnosti pro AAM byly předmětem bakalářské práce „Optimalizace betonových záměsí na bázi alkalicky aktivovaných druhotných surovin“ [4]. V práci bylo zjištěno, že s navrženými úpravami lze popsany model použít k navrhování směsí AAM. Hlavní změnou v modelu je použití vodního součinitele jako poměru voda/pojivo (namísto poměru voda/cement), kde pojivo představuje součet navážek strusky a popílku. Do návrhu je také zakomponován alkalický aktivátor.

Množství alkalického aktivátoru bylo vypočítáváno z hmotnostního poměru Na_2O /pojivo, jehož ideální hodnota byla na základě předchozích mechanických zkoušek stanovena na 7,3 %. Tato hodnota odpovídá také poměru Na_2O /pojivo při kterém bylo dosaženo nejvyšších pevností ve výše zmíněné bakalářské práci. Ve všech směsích bylo použito vodního součinitele 0,54 a hmotnostního poměru pojivo/kamenivo 0,44. Tyto hodnoty byly zvoleny na základě zkoušek zpracovatelnosti. Podíl struska : popílek byl zvolen 1 : 1. Podíl jednotlivých frakcí kameniva byl vypočten z Füller-Thomsonovy křivky.

Referenční směs betonu na bázi PC byla navržena dle stejného neupraveného modelu. Hmotnostní poměr pojivo/kamenivo byl ponechán 0,44. Vodní součinitel byl na základě zkoušek zpracovatelnosti zvolen 0,45 (cílem bylo dosáhnout podobné zpracovatelnosti směsí obou materiálů).

3.2.2 Typy vzorků

Pro většinu zkoušek trvanlivosti a veškeré mechanické zkoušky bylo použito betonových krychlí o hraně 100 mm nebo 150 mm a trámců o rozměrech $100 \times 100 \times 400$ mm. Pojmem „beton“ budou dále v této práci vždy nazývány pouze směsi s kamenivem max. zrna 16 mm. Pro zkoušky síranové odolnosti, a rentgenovou difrakční analýzu bylo použito menších trámců o velikostech $40 \times 40 \times 160$ mm. Veškeré vzorky měly stejný vodní součinitel a poměr Na_2O /pojivo. Trámce určené pro síranovou odolnost obsahovaly pouze frakce kameniva 0–4 mm a 4–8 mm. Trámce určené pro XRD analýzu kamenivo neobsahovaly vůbec. Připravené vzorky, jejich účel a základní parametry shrnuje Tab. 4. Vizualní přehled připravených typů těles je uveden na Obr. 11.

Tab. 4 Shrnutí rozměrů a použití připravených těles

Těleso	Rozměry tělesa (mm)	Rozměr max. zrna kameniva (mm)	Účel použití
trámec	40 × 40 × 160	–	XRD analýza
trámec	40 × 40 × 160	8	testy síranové odolnosti (SEM)
trámec	100 × 100 × 400	16	testy pevnosti v tahu za ohybu testy karbonatace (SEM)
krychle	100 × 100 × 100	16	testy pevnosti v tlaku testy odolnosti vůči kyselinám (SEM) testy mrazuvzdornosti testy odolnosti vůči vodě a CHRL rtuťová porozimetrie
krychle	150 × 150 × 150	16	testy pevnosti v tlaku

3.2.3 Postup přípravy vzorků

Veškeré směsi s maximálním zrnem kameniva 8 mm byly připravovány pomocí kuchyňského robotu značky KitchenAid. V nerezové nádobě byl nejprve promíchán aktivátor s vodou po dobu 1 minuty. Do nádoby byly poté přidány pojivové suroviny – struska, popílek a po další půl minutě míchání bylo přidáno veškeré kamenivo. O půl minuty později byly na 30 sekund zvýšeny otáčky mixéru, po jejichž uplynutí byl robot vypnut. Během 2 minut pak byly ze stěny nádoby pomocí štěrků setřeny nesmísené zbytky surovin. Směs byla poté míchána další minutu při vyšších otáčkách a následně vpravena do vymazaných ocelových forem o velikosti 40 × 40 × 160 mm. Po vibraci na vibračním stolku po dobu 5 sekund byly formy uzavřeny do neprodyšné fólie a ponechány 24 hodin zrát při laboratorní teplotě. Po této době byly vzorky odformovány a uloženy na dalších 27 dní do zrací komory s vysokou vlhkostí.

Betonové směsi s maximálním zrnem kameniva 16 mm byly připravovány v laboratorní míchačce na beton BS LBM-75 značky Beton System (viz Obr. 10). V ocelové nádobě byl nejprve 3 minuty promícháván aktivátor s vodou a během dalších 3 minut byly do směsi přidány veškeré pevné složky v pořadí struska, popílek, kamenivo. Směs byla dále promíchávána po dobu 3 minut. Čerstvá směs byla poté použita ke zkoušce zpracovatelnosti rozlitím (viz. kapitola 3.3.2) a následně vpravena do forem o velikostech 100 × 100 × 100 mm, 150 × 150 × 150 mm a 100 × 100 × 400 mm. Beton byl zhutněn ve formách propichováním tyčí a po přikrytí neprodyšnou fólií zrál při laboratorní teplotě 24 hodin. Vzorky byly poté odformovány a skladovány k dalšímu použití ve zrací komoře s vysokou vlhkostí.

Referenční směsi na bázi PC byly připravovány obdobným způsobem. Rozdíl byl pouze ve vynechání fáze rozmíchávání aktivátoru a v pořadí dávkování surovin. Nejprve byl do příslušných nádob nasypán cement a poté byla za míchání přilita voda a přidáno kamenivo.



*Obr. 10 Laboratorní míchačka na beton
BS LBM-75*



Obr. 11 Přehled připravených typů testovacích těles

3.3 Experimentální metody

3.3.1 Testování mechanických vlastností připravených vzorků

Pro základní charakteristiku připravované směsi a během některých zkoušek trvanlivosti byla na vhodných tělesech měřena pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku. Tato měření byla prováděna na certifikovaném hydraulickém lisu DESTTEST 3310 od firmy Beton System.

Vzorky o velikosti $40 \times 40 \times 160$ mm byly vždy nejprve podrobeny testu pevnosti v tahu za ohybu a 2 vzniklé zlomky trámce byly použity pro test pevnosti v tlaku. Betonové krychle o hranách 100 nebo 150 mm byly podrobeny vždy pouze zkoušce pevnosti v tlaku a betonové trámce o velikosti $100 \times 100 \times 400$ mm byly vždy podrobeny pouze zkoušce pevnosti v tahu za ohybu.

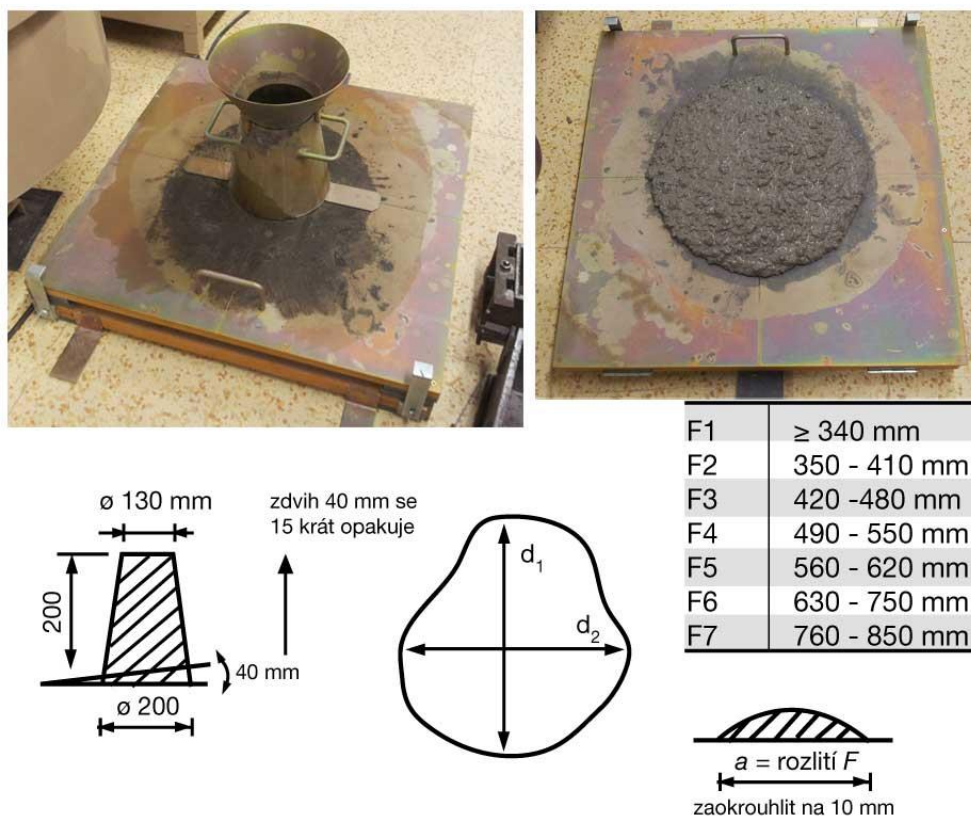
Pro charakterizaci mechanických vlastností základní betonové směsi v intervalech 1 den, 7 dnů, 28 dnů bylo využito typu a počtu vzorků uvedených v Tab. 5. Jelikož bylo pro zkoušky pevnosti v tlaku využito krychlí různé velikosti, bylo nutno vynásobit výsledné hodnoty jednoho typu krychlí určitým součinitelem. Použití menších vzorků totiž obecně vede k vyšším naměřeným pevnostem, jelikož mají tyto vzorky vyšší lomovou houževnatost. Naměřené pevnosti v tlaku pro krychle o hraně 150 mm byly děleny součinitelem 0,95, udaným normou ČSN EN 12390-3 (Změna Z1) [61]. V této normě je základním tvarem krychle o hraně 150 mm, zatímco v práci byla nejpoužívanější krychle o hraně 100 mm. Proto byla přepočítávána pevnost větších krychlí na menší a ne naopak, jak udává norma.

Tab. 5 Počet vzorků použitý ke stanovení pevností v tlaku AAM v daném stáří

Velikost vzorku (mm)	Stáří vzorků		
	1 den	7 dnů	28 dnů
	Počet měřených vzorků		
100 × 100 × 400	3	3	3
100 × 100 × 100	2	6	5
150 × 150 × 150	3	1	1

3.3.2 Posouzení konzistence čerstvého betonu

Konzistence čerstvých betonových směsí byla stanovena zkouškou rozlitím (ČSN EN 12350-5) [66]. Zkušebním zařízením je střešací stolek s pohyblivou deskou na jedné straně připevněnou k nepohyblivé části pomocí pantů. Při této zkoušce je na stolku nejprve čerstvou betonovou směsí naplněna navlhčená (popř. vymazaná) kuželovitá forma předepsaných rozměrů. Plnění probíhá ve dvou dávkách, při každé z nich je beton zhutněn pomocí dusadla. Po naplnění se forma zdvihne, přičemž dojde k rozlití směsi. S pomocí držáků je poté pohyblivá část stolu na jedné straně zdvihána a pouštěna z konstantní výšky volným pádem. Směs je takto celkem 15krát střesena. Na vzniklém koláči jsou nakonec změřeny 2 největší na sebe kolmé průměry rovnoběžné s hranami stolku. Průměrný výsledek je zaokrouhlen na 10 mm a dle jeho velikosti lze beton zařadit do jedné ze 7 tříd zpracovatelnosti označených F1–F7. Náskres této metody včetně rozdělení tříd je uveden na Obr. 12.



Obr. 12 Stanovení konzistence čerstvého betonu zkouškou rozlitím

3.3.3 Stanovení síranové odolnosti AAM

Většina zkoušek vnější síranové odolnosti je navržena pro maltové směsi a relativně malé vzorky. Například norma ASTM C 1012 používá 50mm krychle pro testování pevnosti a $25 \times 25 \times 285$ mm válce pro testování objemových změn [7]. V této práci bylo zvoleno vzorků o velikosti $40 \times 40 \times 160$ mm s maximálním zrnem kameniva 8 mm z několika důvodů: Vzorky se blíží vlastnostem betonu více než maltové směsi, je méně časově a materiálně náročné jich vyrobit velké množství pro dlouhodobé testy, je potřeba mnohem menší množství látky vytvářející agresivní prostředí. Vzorky této velikosti jsou také použity v NMS testu [7] a v experimentech provedených Bašcarevičem studujícím AAS [38].

V NMS testu jsou vzorky po 2 dnech odformovány, vloženy na 5 dní do vody a následně uloženy 21 dní v 65% vlhkosti. Nasycení roztokem Na_2SO_4 probíhá při podtlaku 150 mbar a následně jsou vzorky uloženy při teplotě 8°C v 5%hm. roztoku Na_2SO_4 . Podmínky uložení při 65% vlhkosti nejsou vhodné pro AAM a pro nasycení a udržování nízké teploty je třeba speciálního materiálního vybavení. Proto bylo zvoleno druhého postupu použitého Bašcarevičem.

Veškeré vzorky byly testovány po 28 dnech uložení ve vlhkostní komoře. V testech bylo použito 4 sad vzorků. Dvě sady AAM a dvě sady vzorků s PC (9 trámců na sadu), přičemž vždy jedna z nich byla uložena v destilované vodě jako referenční a druhá v roztoku Na_2SO_4 o koncentraci 50 g na litr roztoku (5 %hm.) při laboratorní teplotě $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$. Roztok Na_2SO_4 byl vyměněn po 28 a 56 dnech. Jako hodnocení síranové odolnosti bylo využito mechanických zkoušek pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku. Mechanické zkoušky byly prováděny po době uložení 0, 28, 56 a 84 dnů vždy na třech vzorcích. Pro dobu uložení 0 dnů byly použity vzorky nezapočítané do sad.

3.3.4 Stanovení odolnosti AAM vůči kyselinám

V kapitole 2.6.2 již byla diskutována absence standardizovaných zkoušek odolnosti betonu vůči kyselinám. Pro simulaci reálných podmínek jsou často nutná komplikovaná a drahá zařízení. Nejdostupnější laboratorní zkouškou je ponoření vzorků ve statickém agresivním prostředí, které může do jisté míry napodobovat vystavení betonu kyselinám v zemědělských silech. Agresivní látkou byla zvolena kyselina octová (viz kapitola 10).

Odolnost vůči kyselinám byla zkoumána na betonových krychlích o hraně 100 mm. Ztráta hmotnosti se jevila jako nejlepší parametr k vyhodnocení. Tento způsob nevyžaduje destrukci vzorků na rozdíl od zkoumání hloubky koroze nebo testování mechanických vlastností.

Při testování odolnosti betonu vůči kyselině octové bylo 6 vzorků AAM a 6 vzorků betonu na bázi PC uloženo na dřevěných tyčích v nádobách s roztokem kyseliny při laboratorní teplotě $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$. Objem roztoku na začátku experimentu činil v každé nádobě cca 30 l. V nádobách bylo udržováno pH mezi hodnotami 4,0–4,5 přidáváním koncentrované kyseliny octové. Kontrola pH byla prováděna pomocí digitálního pH metru každý den během prvních dvou týdnů, poté dvakrát týdně. Vzorky byly průběžně váženy v intervalech 0, 2, 7, 14, 21, 29, 42 a 56 dnů. Po ukončení experimentu byla na lomové ploše 1 vzorku s naneseným

roztokem fenolftaleinu změřena hloubka koroze pomocí posuvného měřítka a u 2 vzorků byla otestována pevnost v tlaku. Zkorodovaná oblast 1 vzorku byla pozorována pomocí SEM-EDX.

3.3.5 Stanovení porozity betonu

Stanovení distribuce pórů v betonu není jednoduchá záležitost, jelikož veškeré dostupné metody mají svá omezení a každá z nich podává odlišné výsledky. Volba tak často závisí na tom, jaký typ pórů je sledován a jaké přístrojové vybavení je k dispozici. V této práci byla z důvodu dostupnosti zvolena rtuťová intruzní porozimetrie (MIP). Tato metoda postihuje oblast kapilárních pórů, které jsou nejdůležitější pro transport hmoty a trvanlivost betonu.

Principem MIP je vtlačování nesmáčivé rtuti do pórů vzorku. Při určitém tlaku rtuť pronikne pouze do pórů určité velikosti r , kterou lze vypočítat ze vztahu

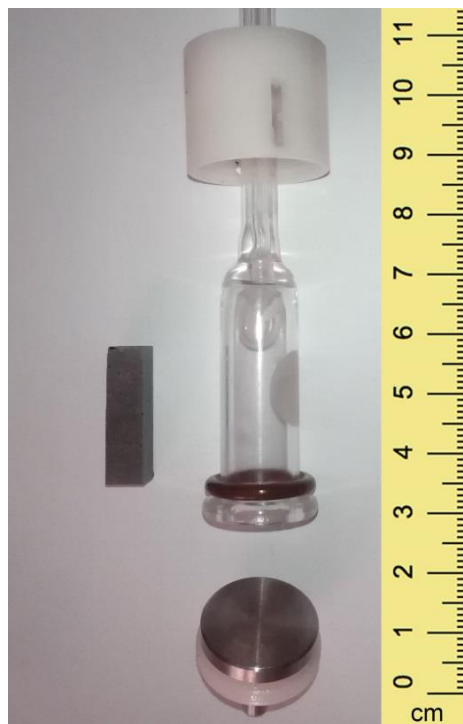
$$\Delta P = \frac{-1 \cdot \sigma_{\text{Hg}} \cdot \cos \theta}{r}, \quad (5)$$

kde ΔP je tlak pod kterým rtuť vniká do pórů, σ_{Hg} je povrchové napětí rtuti a θ je úhel smáčení stěn pórů rtutí [57].

Na rtuťovou porozimetrii byly z betonových krychlí o délce strany 100 mm vyřezány kvádry o šířce cca 10 mm a délce cca 20 mm pomocí diamantové pily. Fotografie jednoho ze vzorků s měřicí celou porozimetru je uvedena na Obr. 14. Betonové krychle byly řezány po 28 dnech zrání směsi. K samotné analýze byl použit přístroj Poremaster Quantachrome 33 (viz Obr. 13), který vyvine max. tlak 228 MPa a dokáže tak změřit póry o minimální velikosti 6,7 nm. Během analýzy nejprve docházelo k evakuaci komory a jejímu naplnění rtutí do tlaku 345 kPa, v dalším kroku rostl tlak až k maximální hodnotě. Použitý kontaktní úhel byl 140° a povrchové napětí rtuti 0,480 N·m⁻¹. Zkouška byla provedena vždy na dvou vzorcích každého z materiálů.



*Obr. 13 Porozimetr Poremaster
Quantachrome 33*



Obr. 14 Vzorek a měřící cela porozimetru

3.3.6 Stanovení odolnosti AAM vůči karbonataci

Pro stanovení odolnosti AAM vůči karbonataci byla výchozí norma ČSN EN 13295 [62]. Tato metoda je založená na měření hloubky karbonatace zkušební tělesa v atmosféře koncentrovaného oxidu uhličitého po stanoveném časovém intervalu. Dle normy by zkušební tělesa měla být uložena v hermeticky uzavřené skříni s přívody a výstupy, které rovnoměrně zajistí tok plynu s 1% obsahem CO_2 . Dále by v komoře měla být udržována relativní vlhkost $(60 \pm 10) \%$, při které je míra karbonatace nejvyšší a teplota $(21 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

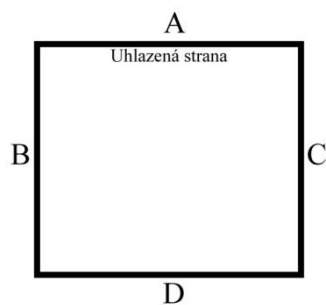
Na vytvoření předepsaných podmínek nedostačovalo přístrojové vybavení, tudíž bylo nutné navrhnout co nejvíce podobné alternativní řešení. Jako hermeticky uzavřená skříň byla použita korozní komora původně určená pro testování vlivu SO_2 na kovové vzorky. K vytvoření vhodné koncentrace CO_2 v komoře bylo využito dávkovače, který umožňoval přepustit do komory přesný objem plynu. V komoře tedy nebyl vytvořen průtok. V intervalech 1–3 dny byla komora vždy otevřena a vyvětrána, načež byla do komory napuštěna nová dávka CO_2 . Rovnoměrné rozložení plynu zajišťoval ventilátor umístěný uvnitř komory. Komora je zachycena na Obr. 15.



Obr. 15 Komora pro testování odolnosti betonu vůči karbonataci

Jako zkušební tělesa byly použity normou předepsané betonové trámce o velikosti $100 \times 100 \times 400$ mm. Tělesa byla po 28 dnech zrání uložena v laboratorním prostředí s teplotou $(22 \pm 2) ^\circ\text{C}$ a relativní vlhkostí $(50 \pm 10) \%$ po dobu 1 týdne ke snížení jejich vlhkosti a následně vložena do testovací komory. Vlhkost v komoře byla udržována pomocí sušidla (CaCl_2), což znamená, že tělesa pravděpodobně nebyla dostatečně vysušena. Norma předepisuje vysušení v laboratorních podmínkách $((21 \pm 2) ^\circ\text{C}$ a rel. vlhkost $(60 \pm 10) \%$) do max. ztráty hmotnosti $0,2 \%$ za 24 hodin. Vzorky AAM však v prostředí s nízkou relativní vlhkostí vykazovaly povrchové trhliny. Proto bylo vyhodnoceno jako nevhodné tyto tělesa déle vysušovat. Pro zkoušky byly využity 2 trámce betonu na bázi PC a 2 trámce AAM.

Pro stanovení hloubky karbonatace byly trámce vyjmuty v intervalech 14, 28, 42 a 56 dnů. Pomocí dláta byl useknut vždy plátek o tloušťce cca 20 mm a na čerstvou lomovou plochu byl nanesen 1% roztok fenolftaleinu v ethanolu. Část vzorku zbarvená fialově byla oblast nepostížená karbonatací. Na každé straně vzorku bylo provedeno 5 měření hloubky karbonatace pomocí posuvného měřítka a ve výsledcích byla uvedena průměrná hodnota každé z měřených stran zaokrouhlená na 0,05 mm. Poloha jednotlivých stran je znázorněna na Obr. 16.



Obr. 16 Označení poloh měření karbonatace vůči uhlazené straně (A)

3.3.7 Stanovení mrazuvzdornosti AAM

Mrazuvzdornost AAM byla zjišťována postupem uvedeným v normě ČSN 73 1322 [63]. Místo předepsaných trámců však byla použita zkušební tělesa tvaru krychle o hraně 100 mm, která byla ošetřována postupem uvedeným v kapitole 3.2.3 (a odlišným od normou předepsaného uložení). Tělesa byla nasycena vodou a vložena do klimatizační komory, kde docházelo k jejich zmrazování a rozmrazování při teplotách v rozmezí $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ (viz Obr. 17). Jeden zmrazovací cyklus byl složen ze 4 hodin zmrazování a 2 hodin rozmrazování. Po 25, 75 a 100 cyklech byla vždy 3 zkušební tělesa podrobena zkoušce pevnosti v tlaku. Zkoušce mrazuvzdornosti byla podrobena jak tělesa na bázi AAM, tak na bázi PC. Před započítáním zkoušek byla 3 tělesa podrobena také zkoušce pevnosti v tlaku pro pozdější srovnání s testovanými vzorky. Tělesa byla před a po testu také vážena ke zjištění případných ztrát hmotnosti.



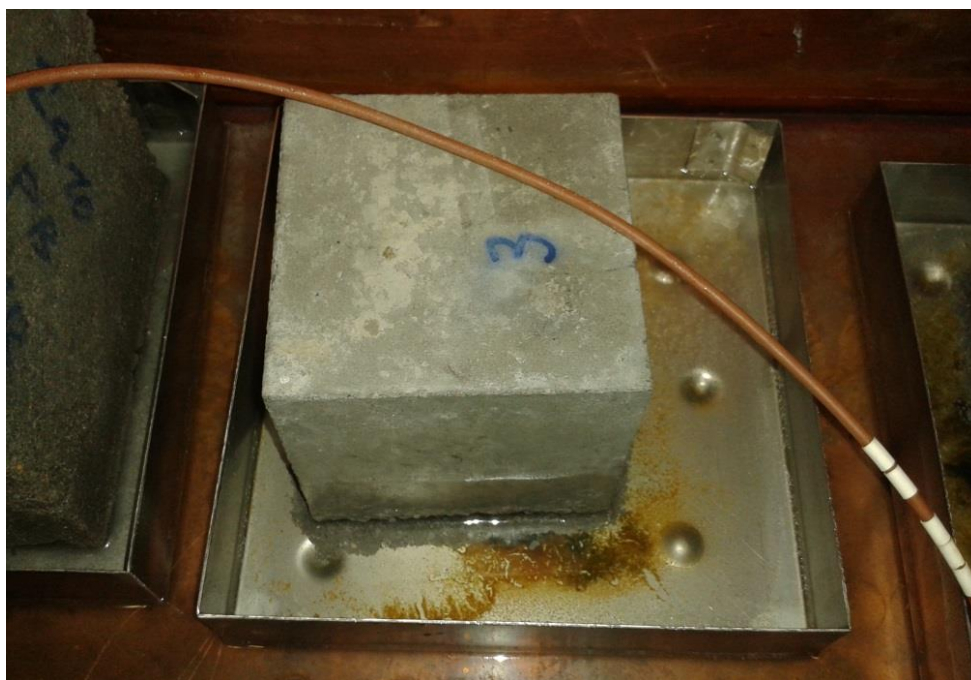
Obr. 17 Uložení vzorků v klimatizační komoře pro testy mrazuvzdornosti

3.3.8 Stanovení odolnosti povrchu AAM vůči působení vody a CHRL

Odolnost betonového povrchu vůči působení vody a chemických rozmrazovacích látek (CHRL) v zimním období byla zkoumána dle normy ČSN 73 1326 [64]. Zkušebními tělesy byly krychle o hraně 100 mm. Tato tělesa byla položena do misky z nekorodujícího materiálu a podlita 3% roztokem NaCl tak, aby byly vzorky ponořeny na výšku hladiny (5 ± 1) mm. Výstupky v misce umožňovaly volný přístup roztoku ke kontaktní ploše tělesa (plocha vzorku uhlazená hladítkem). Uložení vzorku je znázorněno na Obr. 18. Ve zkušebním prostoru pak byly vzorky podrobeny střídavému zmrazování a rozmrazování. Cyklus byl tvořen ochlazením plochy na $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, udržováním této teploty po dobu 15 minut a následným ohřevem na $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ opět s udržováním této teploty po dobu 15 minut. Po každých 25 cyklech byly vzorky s miskami vyjmuty a pomocí stříčky byly uvolněné částice z povrchu vzorku splaveny do misky. Odpadlé částice byly po vysušení do konstantní hmotnosti při teplotě $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ zváženy. Odolnost povrchu vůči působení vody a CHRL je dána hmotností odpadu na jednotku plochy ρ_a v $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. Zkouška je ukončena buď po dosažení předepsaného počtu cyklů, nebo po dosažení maximální povolené velikosti ρ_a dle Tab. 6.

Tab. 6 Třídy odolnosti povrchu vůči působení vody a CHRL v závislosti na jeho odpadu [64]

Stupeň porušení	ρ_a ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)
1 – nenarušený	0–50
2 – slabě narušený	50–500
3 – narušený	500–1000
4 – silně narušený	1000–3000
5 – rozpadlý	> 3000



Obr. 18 Uložení vzorku pro testování odolnosti jeho povrchu vůči působení vody a CHRL

3.4 Nejistoty měření a zpracování výsledků

U veškerých získaných dat byly zjišťovány nejistoty měření. Většinu z nich tvořily nejistoty typu A, které se stanovují z opakovaných měření určité hodnoty dané veličiny za stále stejných podmínek na základě statistického přístupu (měření pevnosti v tahu za ohybu, pevnosti v tlaku). Nejprve byla vždy stanovena výběrová směrodatná odchylka s aritmetického průměru \bar{x} pro n měření

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}. \quad (6)$$

Standardní nejistota u_A byla poté

$$u_A = \frac{s}{\sqrt{n}}. \quad (7)$$

Pokud byl počet opakovaných měření menší než 10 (což zpravidla byl), standardní nejistota A byla vynásobena koeficientem k_s dle vztahu

$$u_A = k_s \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}. \quad (8)$$

Velikost koeficientu k_s závisí na počtu měření dle Tab. 7.

Tab. 7 Velikost koeficientu k_s v závislosti na počtu měření [58]

n	9	8	7	6	5	4	3	2
k_s	1,2	1,2	1,3	1,3	1,4	1,7	2,3	7,0

V případě složených nejistot (změny pevnosti, relativní pevnost) byly standardní nejistoty u_z dále počítány pomocí následujících vztahů:

$$z = a \cdot x; \quad u_z = a \cdot u_x, \quad (9)$$

$$z = x \cdot y; \quad u_z = x \cdot y \cdot \sqrt{\left(\frac{u_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{u_y}{y}\right)^2}, \quad (10)$$

$$z = \frac{x}{y}; \quad u_z = \frac{x}{y} \cdot \sqrt{\left(\frac{u_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{u_y}{y}\right)^2}, \quad (11)$$

$$z = x + y; \quad u_z = \sqrt{u_x^2 + u_y^2}, \quad (12)$$

$$z = x^a; \quad u_z = z \cdot \frac{a}{x} \cdot u_x, \quad (13)$$

kde z je hodnota veličiny získaná uvedenými matematickými operacemi proměnných x , y a konstanty „ a “. Standardní nejistoty proměnných x , y jsou u_x a u_y [58,60].

4 DISKUZE A VÝSLEDKY

V této kapitole budou shrnuty a diskutovány výsledky experimentálních měření. Nejprve budou uvedeny základní zjištěné charakteristiky připraveného alkalicky aktivovaného materiálu a poté budou následovat kapitoly věnované jednotlivým aspektům jeho trvanlivosti. Pro názornost bude v tabulkách a grafech zkoumaný alkalicky aktivovaný materiál označen jako „AAM“ a referenční materiál na bázi portlandského cementu jako „CEM I 42,5 R“ odpovídající použitému druhu PC.

4.1 Charakteristika připravených materiálů

4.1.1 Základní vlastnosti

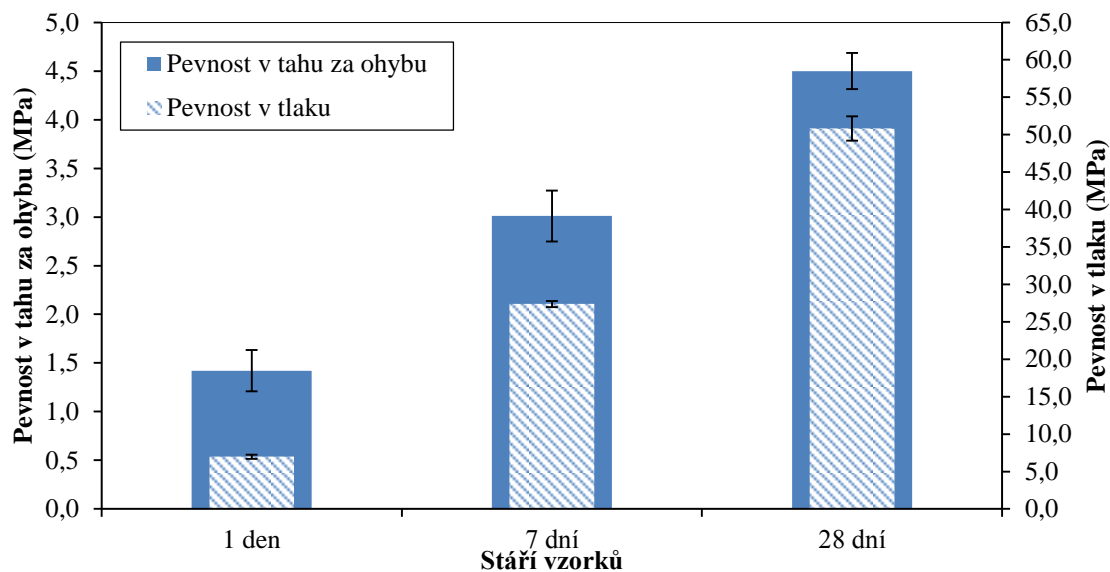
Veškeré důležité parametry jak zkoumaného, tak referenčního materiálu jsou uvedeny v Tab. 8. Jak již bylo zmíněno v kapitole 3.2.1, vodní součinitel referenční cementové směsi byl zvolen na základě podobné zpracovatelnosti obou směsí. Vodní součinitel AAM byl téměř o celou desetinu větší, což znamená, že betonová směs na bázi AAM potřebovala více vody, aby dosáhla stejné zpracovatelnosti, jak beton na bázi PC. Vyšší součinitel obecně vede k většímu množství volné vody v zatvrdlém betonu a zvýšení jeho porozity a permeability.

Zpracovatelnost obou směsí lze dle zkoušky rozlitím zařadit do kategorie F4. Zatvrdlé vzorky obou betonových směsí vykazovaly podobnou objemovou hmotnost. Dle použitých receptur byly vypočteny také ceny obou směsí. Zde je možné pozorovat ekonomický potenciál AAM. Jeho cena je totiž zhruba třikrát nižší, než cena cementového betonu. Skutečná ekonomická výhodnost AAM se bude v praxi samozřejmě odvíjet od náročnosti přípravy, ošetřování a dalších parametrů.

Tab. 8 Přehled základních parametrů zkoumané a referenční směsi

	AAM	CEM I 42,5 R
Vodní součinitel	0,54	0,45
Poměr pojivo/kamenivo	0,44	0,44
Průměrný rozliv (mm)	530 ± 20	520 ± 20
Třída zpracovatelnosti	F4	F4
Objemová hmotnost (kg·m⁻³)	2144 ± 4	2245 ± 23
Cena směsi s DPH (dle surovin) (Kč·m⁻³)	670	2200

Časový vývoj pevnosti AAM v tahu ohybem a pevnosti v tlaku znázorňuje Obr. 19. Průměrná pevnost AAM v tahu za ohybu po 28 dnech zrání je $(4,5 \pm 0,2)$ MPa a průměrná pevnost v tlaku $(50,8 \pm 1,6)$ MPa. Vývoj mechanických vlastností v čase referenčního betonu nebyl zjišťován. Dle mechanického testování vzorků před zkouškou mrazuvzdornosti je pevnost referenčního betonu v tlaku po 28 dnech $(46,0 \pm 5)$ MPa.



Obr. 19 Vývoj pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku pro zkoumanou směs na bázi AAM

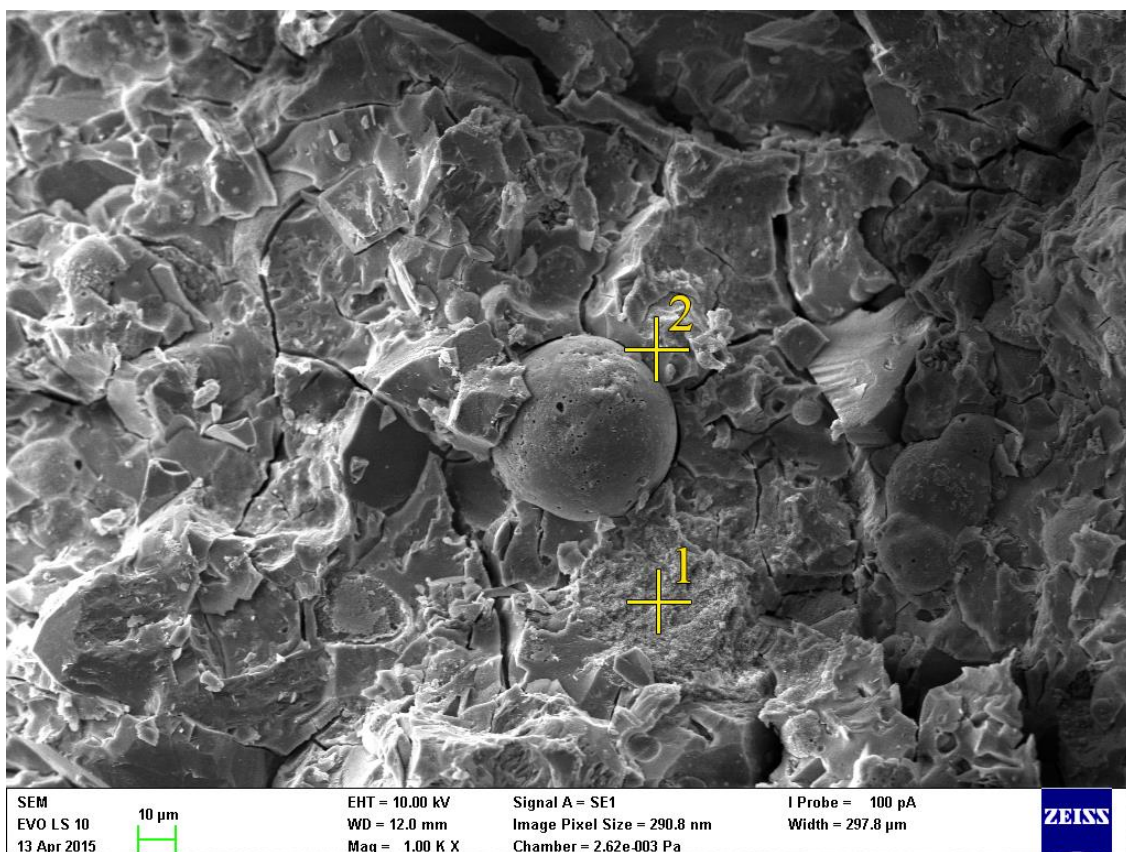
4.1.2 XRD

Pomocí rentgenové difrakční analýzy na přístroji Empyrean PANalytical s 3D detektorem PIXcel^{3D} bylo zjištěno, že pojivová fáze AAM obsahovala pouze malé množství krystalických fází. Mullit a křemen tvořil zbytkové fáze popílku; merwinit, melilit a kalcit tvořil krystalické fáze původem ze strusky. Určité množství kalcitu mohlo také vzniknout během zrání vzorku v důsledku působení vzdušného CO₂. Získané spektrum lze nalézt v příloze C.1.

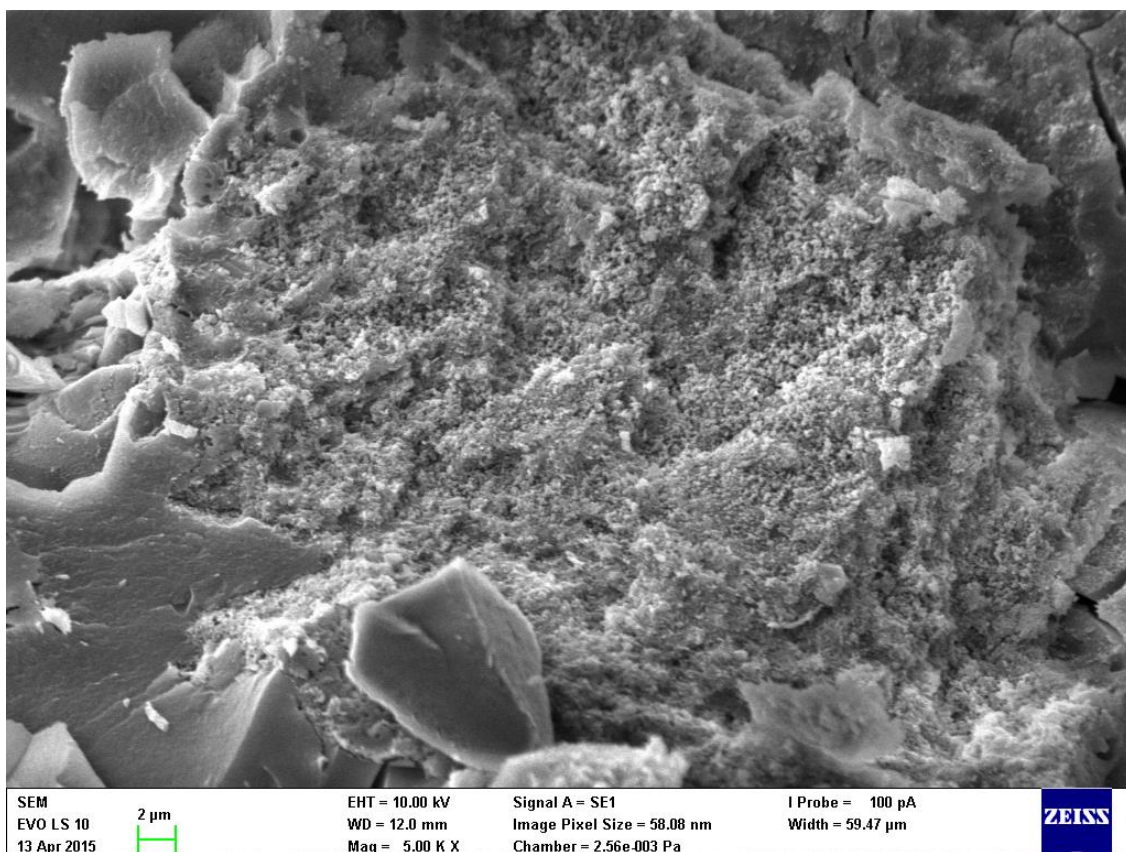
4.1.3 SEM-EDX

Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu Zeiss EVO LS 10 byla pozorována mikrostruktura lomové plochy vzorku betonu na bázi AAM. Hlavním účelem bylo zjistit složení pojivové fáze pomocí energodisperzního analyzátoru rentgenového záření. Na Obr. 20 a Obr. 22 jsou znázorněny zkoumané plochy a místa analýzy pojivové fáze. Výsledky EDX analýzy shrnuje Tab. 9. Z nich vyplývá, že atomární poměr C/S (Ca/Si) ve vzniklém C–(A)–S–H gelu byl v průměru 0,44. Tento poměr je velmi nízký v porovnání s pojivem na bázi PC, kde se jeho hodnoty pohybují v rozmezí 1,5–2,0 [22]. Atomární poměr A/S (Al/Si) byl v průměru 0,18. Detekovaný uhlík pochází převážně z vnějšího znečištění. Část z něj však může být také důsledkem karbonatace.

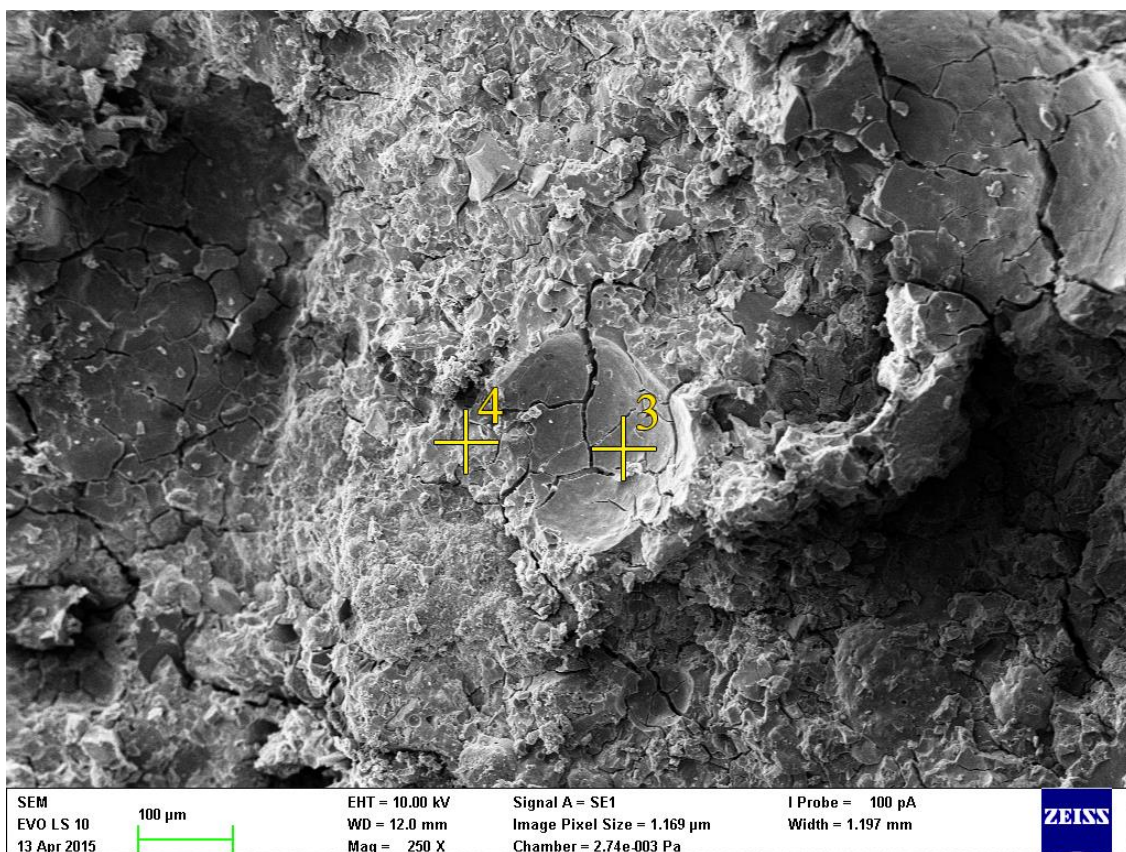
Na Obr. 20 je znázorněno, že bylo analyzováno jak pojivo blízko popílku (místo 2), tak pojivo dále od něj (místo 1). Diskutované poměry C/S a A/S jsou v obou místech téměř shodné, což souhlasí se závěry, ke kterým došel Provis pro AAM s hmotnostním poměrem struska : popílek 1 : 1. Na krátké vzdálenosti nelze rozlišit více, strukturních typů pojiva [34]. Bližší pohled na mikrostrukturu pojivové fáze (místo 1 z Obr. 20) je možné pozorovat na Obr. 21.



Obr. 20 Lomová plocha AAM po 28 dnech uložení



Obr. 21 Detail mikrostruktury pojivové fáze AAM



Obr. 22 Lomová plocha AAM po 28 dnech uložení

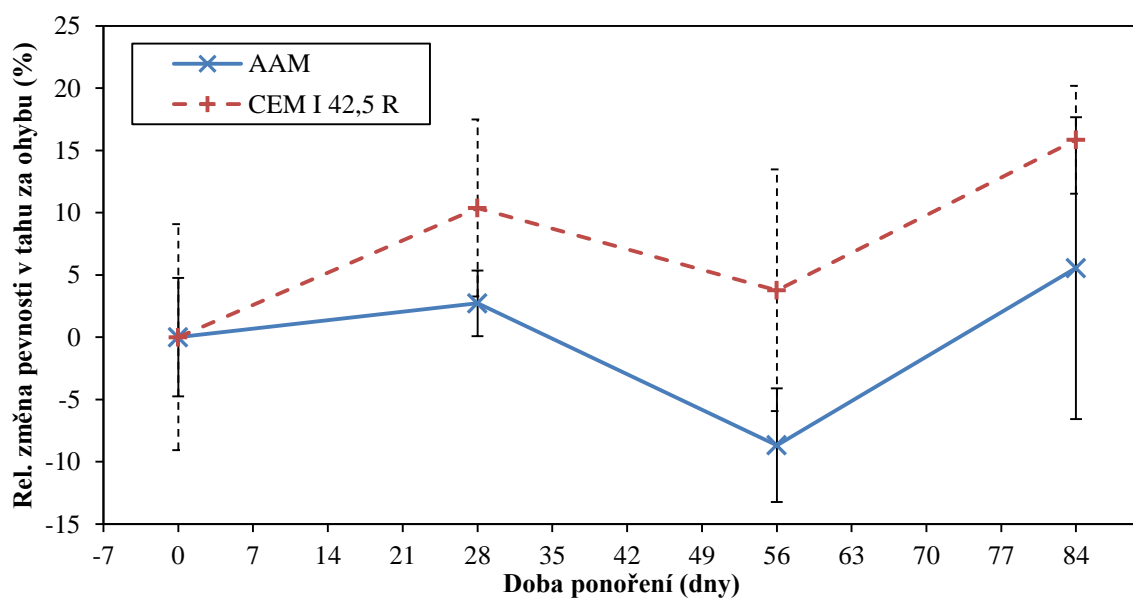
Tab. 9 EDX analýza pojivové fáze AAM po 28 dnech uložení

Místo	Ca/Si	Al/Si	Obsah prvku (%at.)									
			C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
1	0,42	0,17	11,5	50,8	4,5	2,8	3,2	18,9	0,5	8,0	–	0,7
2	0,44	0,18	12,7	58,2	4,1	1,0	2,6	14,4	0,3	6,4	0,2	0,2
3	0,46	0,20	15,5	53,0	5,1	1,2	3,0	14,9	0,4	6,8	–	0,2
4	0,45	0,18	14,2	55,4	4,1	1,2	2,7	15,0	0,4	6,8	–	0,3

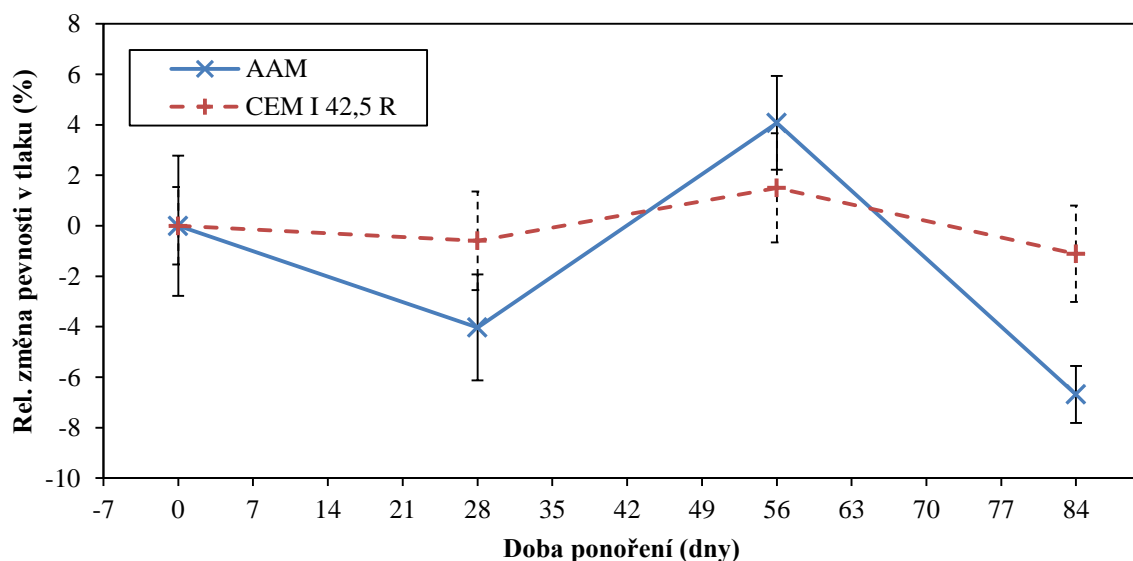
4.2 Síranová odolnost

4.2.1 Experimentální stanovení

Závislost změny pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku na době působení 5% roztoku Na_2SO_4 znázorňuje Obr. 23 a Obr. 24. Po 84 dnech nevykazovaly cementové vzorky, ani vzorky AAM žádnou jednoznačnou závislost. Maximální změnu pevnosti v tahu za ohybu vykazoval cementový vzorek po 84 dnech, a to její nárůst o 15,8 %. Maximální změnu pevnosti v tlaku vykazoval naopak AAM po 84 dnech. Jeho pevnost v tlaku poklesla o 6,7 %. Zjištěné změny jsou poměrně nízké. Jak je navíc patrné z chybových úseček grafů, standardní odchylka jednotlivých výsledků byla často značně vysoká. Tudíž lze tvrdit, že 5% roztok Na_2SO_4 po 84 dnech nezpůsobil v AAM ani cementových vzorcích žádné výrazné změny pevnosti v tahu za ohybu či pevnosti v tlaku.

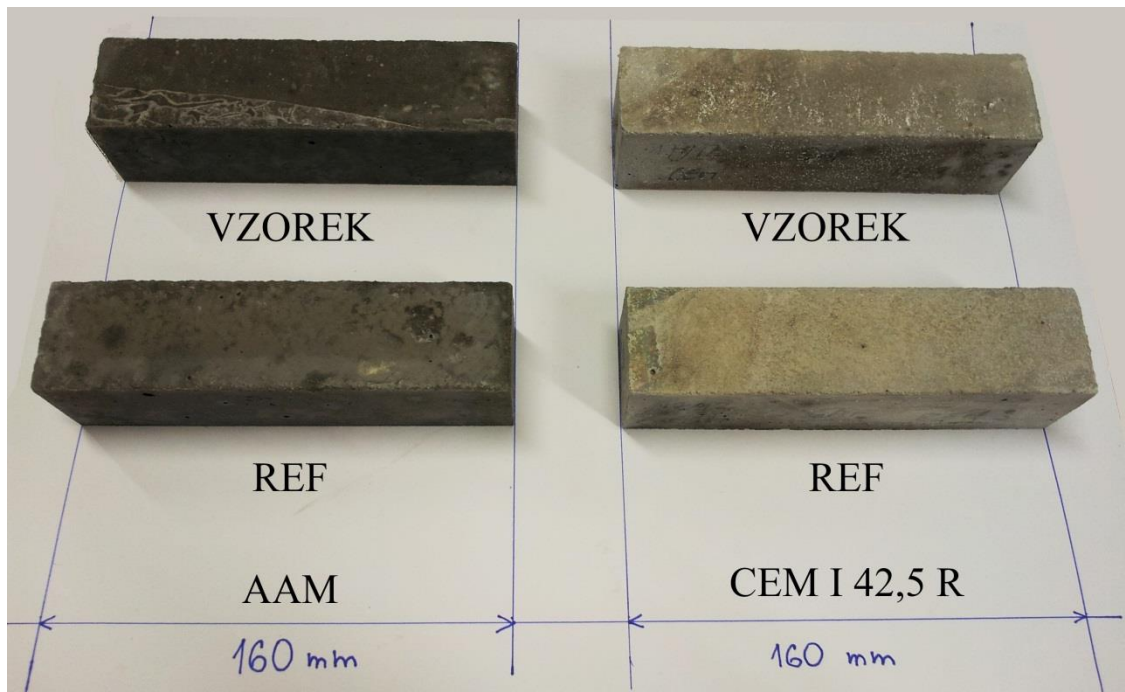


Obr. 23 Změna pevnosti vzorků v tahu za ohybu v závislosti na době působení Na_2SO_4



Obr. 24 Změna pevnosti vzorků v tlaku v závislosti na době působení Na_2SO_4

Vizuálním srovnáním vzorků ponořených 84 dnů v roztoku Na_2SO_4 se vzorky 84 dnů ponořenými ve vodě také nebyl zjištěn patrný rozdíl. Délka vzorků měřená digitálním posuvným měřítkem byla shodná, což znamená, že ve vzorcích vystavených Na_2SO_4 nevznikly expanzní produkty, nebo jejich množství je po 84 dnech stále příliš nízké. Vizuální srovnání vzorků je znázorněno na Obr. 25.



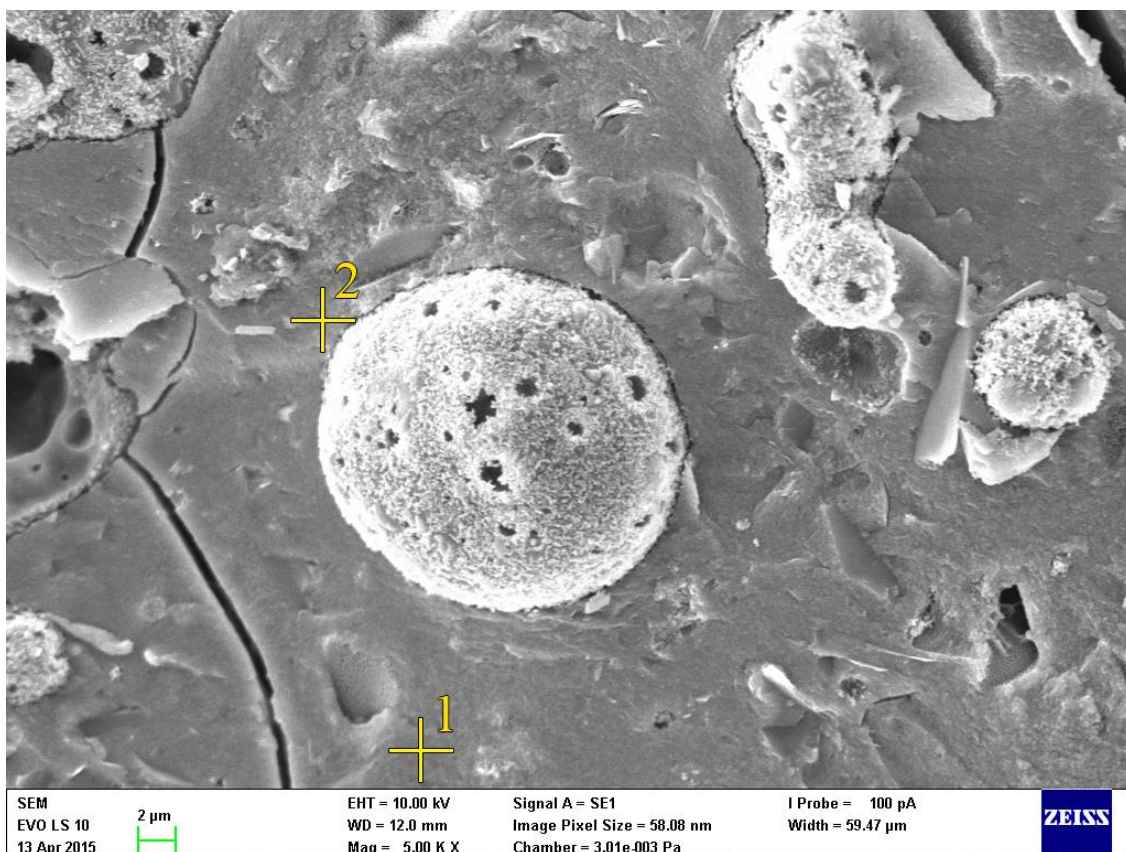
Obr. 25 Vizuální srovnání vzorků ponořených 84 dnů v 5% roztoku Na_2SO_4 („VZOREK“) se vzorky ponořenými 84 dnů ve vodě („REF“)

4.2.2 XRD

Srovnáním XRD spektra AAM vystaveného působení Na_2SO_4 s XRD spektrem AAM po 28 dnech zrání nebyl zjištěn žádný patrný rozdíl, kromě mírného nárůstu kalcitu. V pojivové fázi AAM tedy nevznikly žádné nové krystalické fáze. Tento výsledek odpovídá dosavadním výzkumům těchto pojiv. Mírně zvýšené množství kalcitu může být následkem karbonatace vzorku pojiva určeného k XRD analýze, který byl do roztoku Na_2SO_4 uložen až po 56 dnech zrání. Difraktogram AAM vystaveného působení Na_2SO_4 je uveden v příloze C.2 a srovnání tohoto spektra s nenarušeným AAM je uvedeno v příloze C.5.

4.2.3 SEM-EDX

Pomocí skenovací elektronové mikroskopie byla pozorována mikrostruktura lomové plochy vzorku na bázi AAM vystaveného působení 5% roztoku Na_2SO_4 po dobu 84 dnů. Na Obr. 26 lze pozorovat zreagované částice popílků obklopené pojivovou fází. Dvě místa na této lomové ploše byly zkoumány pomocí EDX. Dle výsledků této analýzy, které shrnuje Tab. 10, si C–(A)–S–H gel zachoval charakteristické poměry C/S a A/S. EDX analýzou byla v těchto místech zjištěna i přítomnost síry, což je pravděpodobně způsobeno zbytky roztoku Na_2SO_4 v pórech (XRD analýza žádné nové fáze obsahující síru nenalezla).

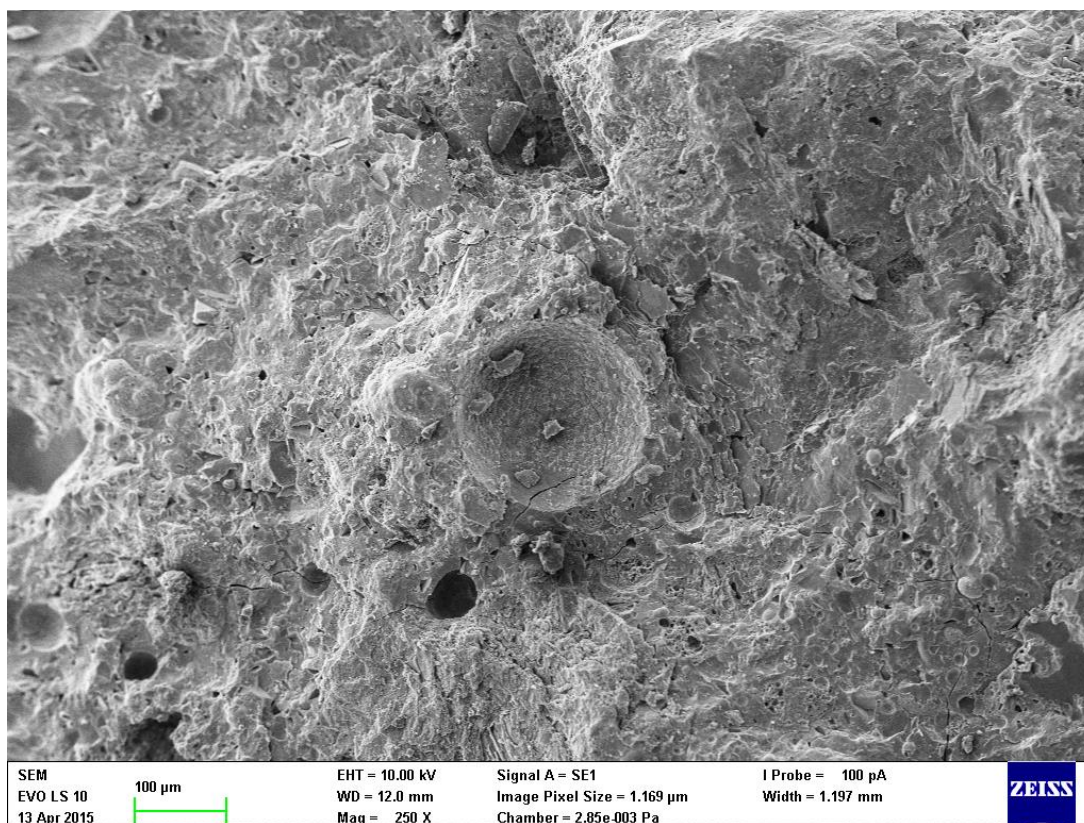


Obr. 26 Lomová plocha AAM vystaveného působení 5% roztoku Na_2SO_4 po dobu 84 dnů

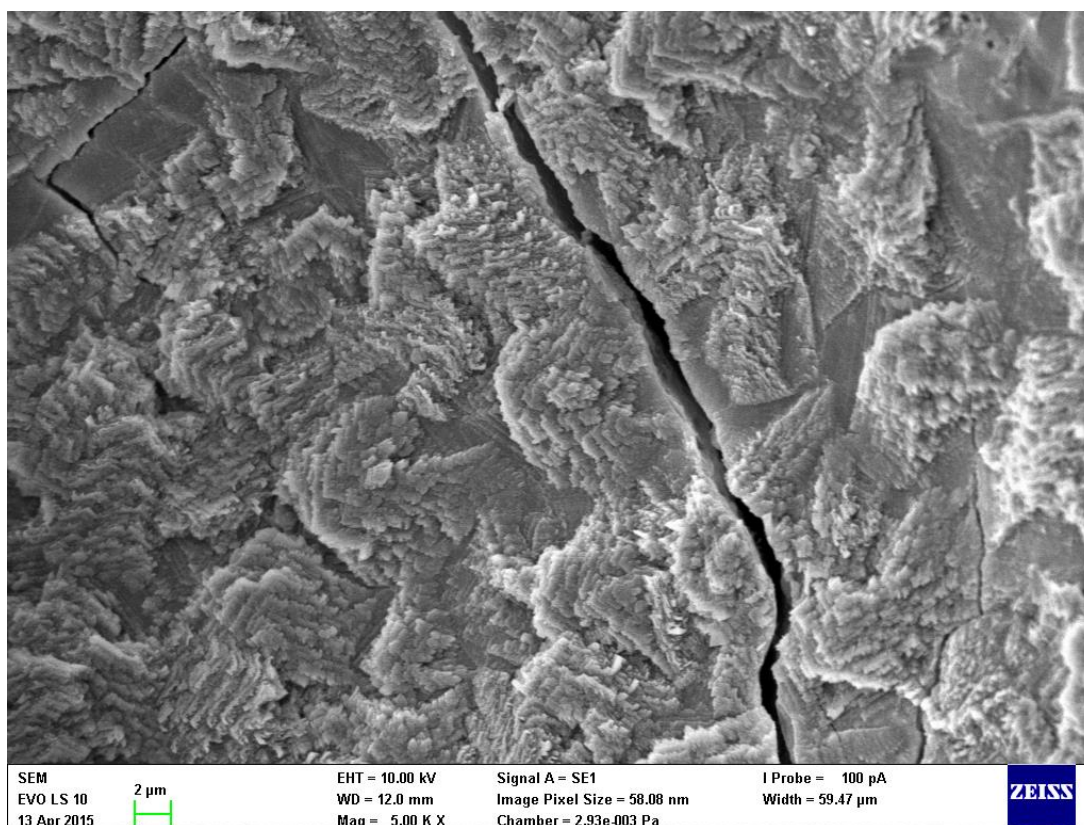
Tab. 10 EDX analýza pojivové fáze AAM vystaveného působení 5% roztoku Na_2SO_4 po dobu 84 dnů

Místo	Ca/Si	Al/Si	Obsah prvku (%at.)									
			C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe
1	0,43	0,18	7,1	57,0	5,7	2,1	2,7	15	3,6	0,2	6,4	0,2
2	0,41	0,19	6,2	57,9	5,8	1,3	2,7	14,3	5,5	0,2	5,9	0,3

Na lomové ploše téhož vzorku byly uvnitř jednoho z pórů nalezeny krystalické útvary (viz Obr. 27 a detail na Obr. 28). EDX analýzou bylo zjištěno, že tyto útvary tvoří kalcit, který byl nalezen i XRD analýzou. Krystaly pravděpodobně vznikly reakcí CO_2 přítomného v póru, či transportovaného do póru z vnějšího prostředí (vzorek byl získán v blízkosti stěny betonového tělesa).



Obr. 27 Vzduchový pór s krystalickými útvary na lomové ploše AAM vystaveného působení 5% roztoku Na_2SO_4 po dobu 84 dnů



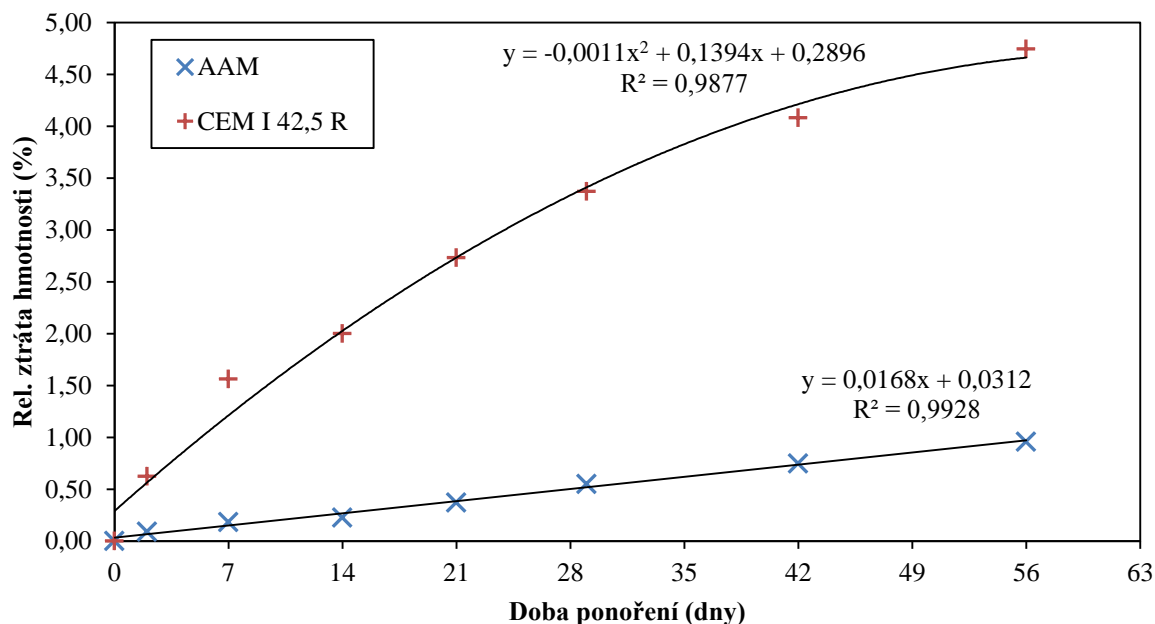
Obr. 28 Detail krystalických útvarů uvnitř póru z Obr. 27

4.3 Odolnost vůči kyselinám

4.3.1 Experimentální stanovení

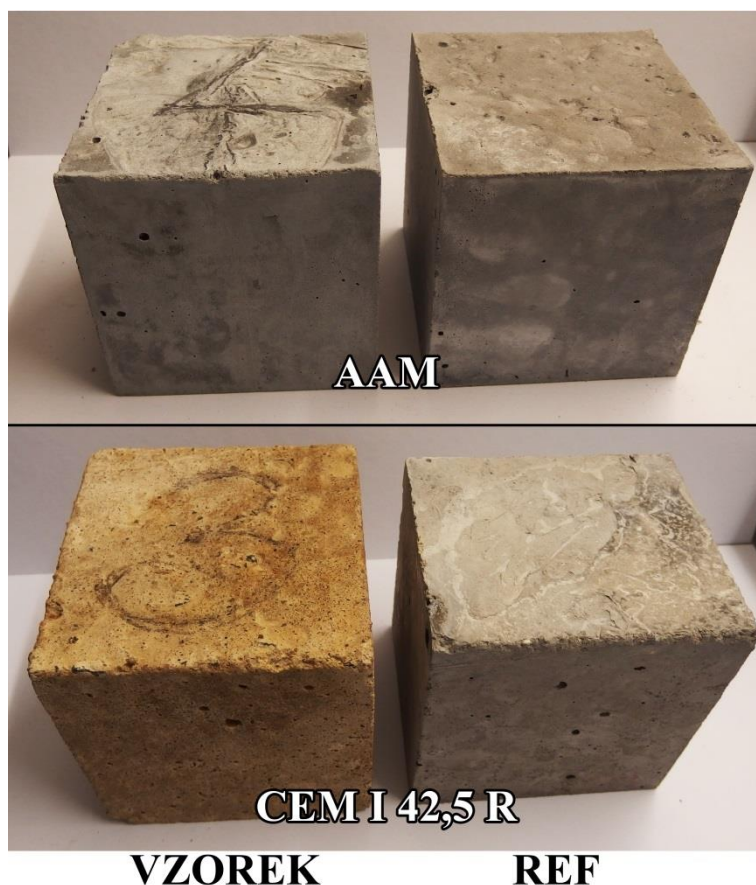
Po vystavení referenčních vzorků i vzorků AAM roztoku kyseliny octové o pH 4,0–4,5, docházelo k rozpouštění pojivové fáze a úbytku hmotnosti těles. V obou případech vznikala při rozpouštění pojiva octan vápenatý, popř. sodný, ubývalo kyseliny octové a rostlo pH roztoku. Pro udržení pH v rozmezí výše uvedených hodnot bylo nutné přidávat kyselinu octovou do korozního prostředí. Množství přidané kyseliny bylo poměrně vysoké, jelikož vznikající soli vykazovaly značný pufrací efekt. Degradace cementového betonu probíhala rychleji, než degradace AAM, což lze pozorovat na Obr. 29, který znázorňuje závislost relativní ztráty hmotnosti na době ponoření vzorku. Jelikož cementový beton degradoval rychleji, bylo pro udržení stejného pH nutné k jeho vzorkům přidávat větší množství kyseliny, než k vzorkům AAM. Celkový objem 99% kyseliny octové použitý na udržení pH prostředí vzorků činil 1,8 l pro AAM a 4,8 l pro cementové vzorky. Hlavním důvodem rychlejší degradace cementového betonu byla zřejmě přítomnost portlanditu, který poskytuje snadno dostupný vápník, zatímco vápník přítomný v C–S–H a C–(A)–S–H gelu je dostupnější hůře.

Vzorky AAM vykazovaly po 56 dnech ponoření průměrnou ztrátu hmotnosti 0,96 %, zatímco cementové vzorky 4,70 %. Regresní křivky proložené získanými body na Obr. 29 blíže ilustrují rozdílný průběh ztráty hmotnosti. Zatímco vzorky AAM vykazují lineární trend ztráty hmotnosti, cementové vzorky vykazují kvadratickou závislost.



Obr. 29 Závislost relativní ztráty hmotnosti vzorků na době ponoření v prostředí kyseliny octové

Vizuálním porovnáním s neporušenými vzorky bylo zjištěno, že vzorek AAM po 56 dnech ponoření v kyselině octové viditelně nezměnil svůj vzhled, zatímco cementový vzorek výrazně změnil barvu z šedé na světle hnědou (viz. Obr. 30). Pomocí digitálního posuvného měřítka bylo zjištěno, že velikost vzorků se neliší od původních rozměrů.

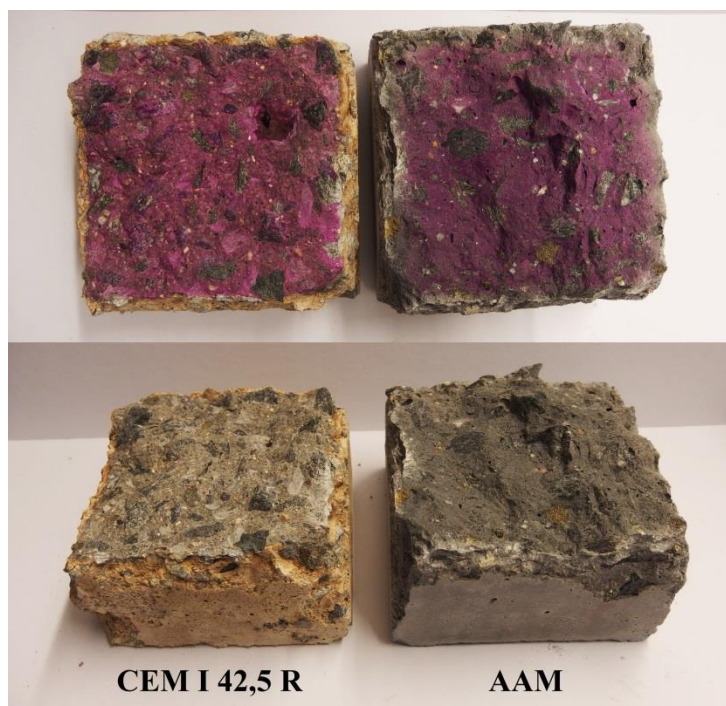


Obr. 30 Srovnání cementových vzorků a vzorků AAM ponořených v kyselině octové po dobu 56 dnů s referenčními, nezkorodovanými vzorky

Na lomovou plochu těchto vzorků byl nanesen fenolftalein, aby byla zjištěna hloubka průniku kyseliny (viz Obr. 31). Nezkorodovaná část je zbarvena fialově. Tab. 11 pak udává tloušťku nezbarvené vrstvy na všech stranách. Tloušťka nezbarvené vrstvy je v obou případech podobná (trochu menší v případě AAM). To by mohlo naznačovat, že jsou oba vzorky ve fialově zbarvené oblasti stále nezkorodované. Pro ověření tohoto tvrzení byly 2 vzorky každého z materiálů podrobeny testu pevnosti v tlaku. Průměrná pevnost vzorku AAM byla 54 MPa, zatímco cementový vzorek vykazoval průměrnou pevnost 21 MPa. Jelikož cementový vzorek vykazoval mnohem nižší pevnost, je zřejmé, že fenolftalein není spolehlivým ukazatelem hloubky koroze kyselinou. Pevnost zkorodovaného vzorku AAM v tlaku byla podobná nezkorodovanému, což znamená, že si i po 56 dnech působení kyseliny octové beton na bázi AAM pevnost v tlaku zachoval.

Tab. 11 Tloušťka vrstvy nezbarvené fenolftaleinem na 4 stranách lomové plochy (A, B, C, D)

	Tloušťka vrstvy nezbarvené fenolftaleinem (mm)			
	A	B	C	D
AAM	5,05	5,50	4,55	5,15
CEM I 42,5 R	6,00	6,00	5,50	5,70



Obr. 31 Lomová plocha vzorku AAM a cementového betonu po ponoření v kyselině octové po dobu 56 dnů. V horní části obrázku plocha zbarvená fenolftaleinem.

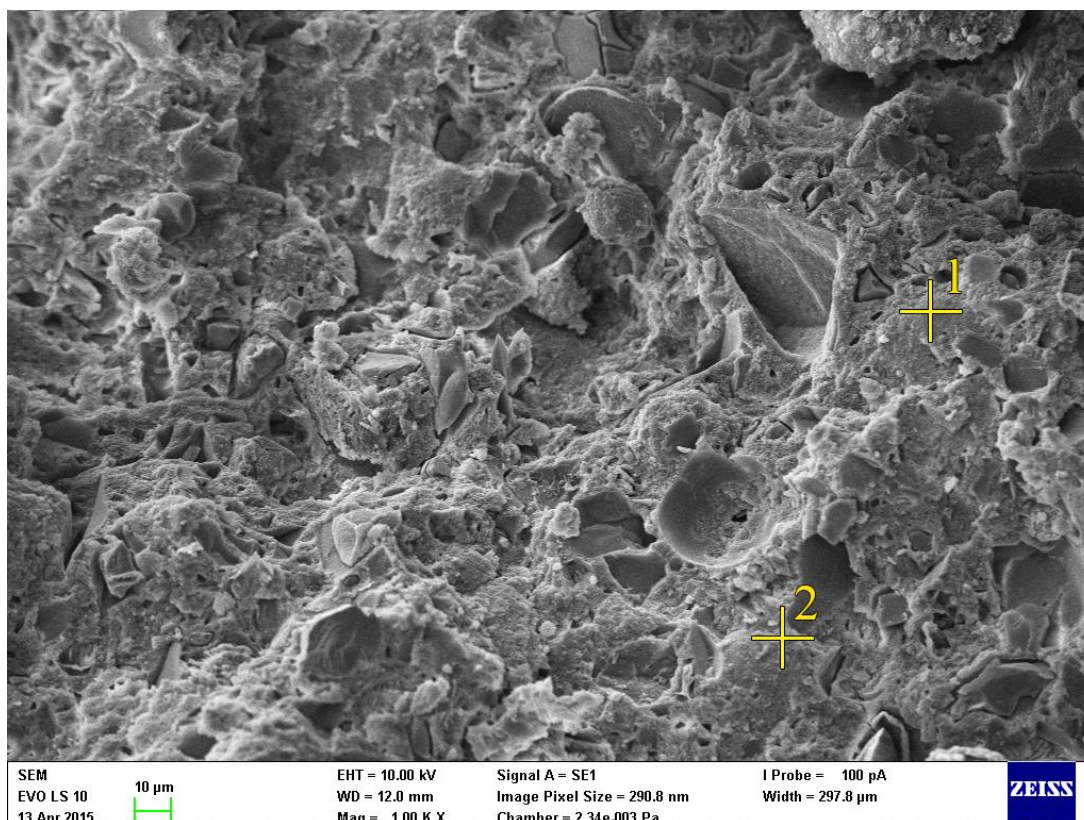
4.3.2 XRD

Spektrum kyselinou zkorodované části vzorku AAM získané XRD analýzou bylo srovnáno se spektrem referenčního vzorku AAM. Mezi spektry nebyl zjištěn žádný patrný rozdíl, tudíž během působení kyseliny octové v pojivu žádné nové krystalické fáze nevznikaly. Difraktogram AAM vystaveného působení kyseliny octové je uveden v příloze C.3 a srovnání tohoto spektra s nenarušeným AAM je uvedeno v příloze C.5.

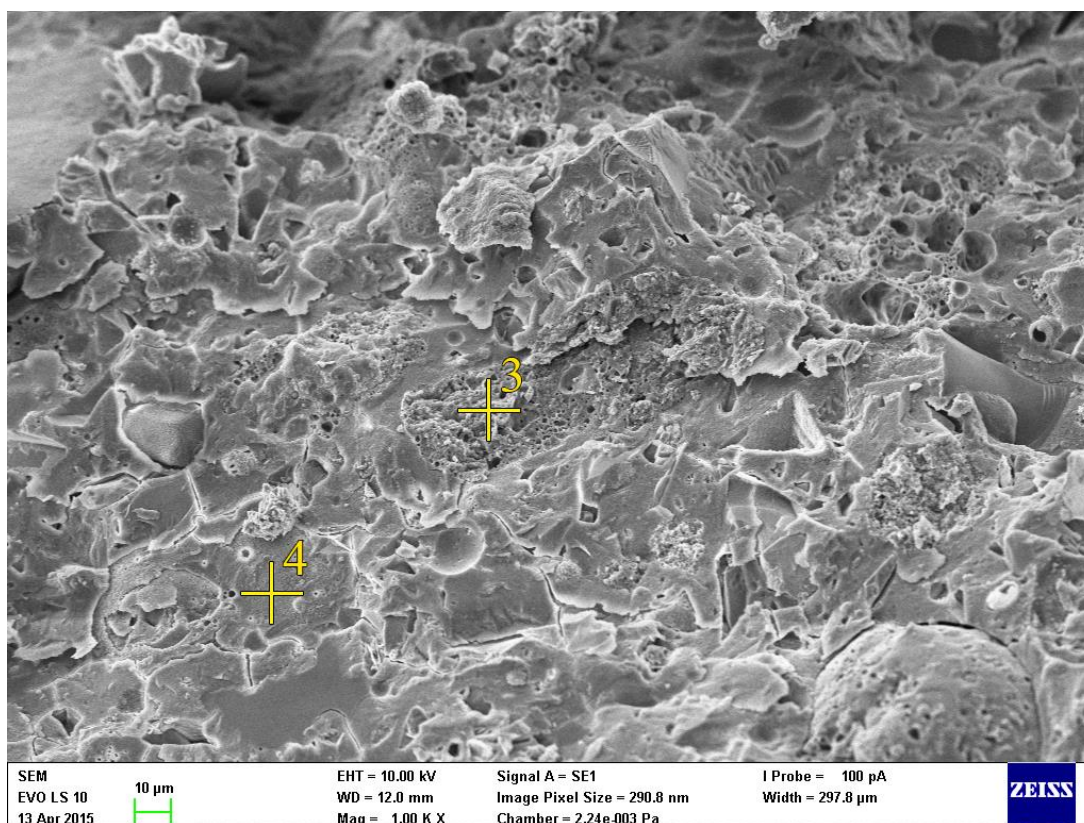
4.3.3 SEM-EDX

Lomová plocha zkorodované vrstvy AAM byla zkoumána pomocí skenovací elektronové mikroskopie po 56 dnech ponoření v roztoku kyseliny octové. Na dvou lomových plochách (Obr. 32 a Obr. 33) byla zvolena 4 místa pojivové fáze pro EDX analýzu. Obě lomové plochy vykazují zvýšenou porozitu, která je pravděpodobně způsobena rozpouštěním hydratačních produktů kyselinou octovou. Mikrostruktura této nově vzniklé porozity je ve větším detailu znázorněna na Obr. 34.

Pomocí EDX analýzy, jejíž výsledky jsou uvedeny v Tab. 12, bylo zjištěno, že poměr C/S v C-(A)-S-H gelu zasaženém kyselinou octovou je velmi nízký (kolem 0,05). To potvrzuje, že kyselina octová reaguje s vápníkem z pojiva za vzniku octanu vápenatého. V gelu je také velmi nízký obsah sodíku, který taktéž reaguje s kyselinou octovou. Značně zvýšený poměr A/S naznačuje, že je ze struktury gelu v určité míře unášen také křemík, zatímco hliník je nejvíce zadržen. Jeho přítomnost jako strukturního prvku C-(A)-S-H gelu tak v tomto případě zvyšuje stabilitu pojiva ve srovnání s C-S-H gelem pojiva na bázi PC, ve kterém hliník není.



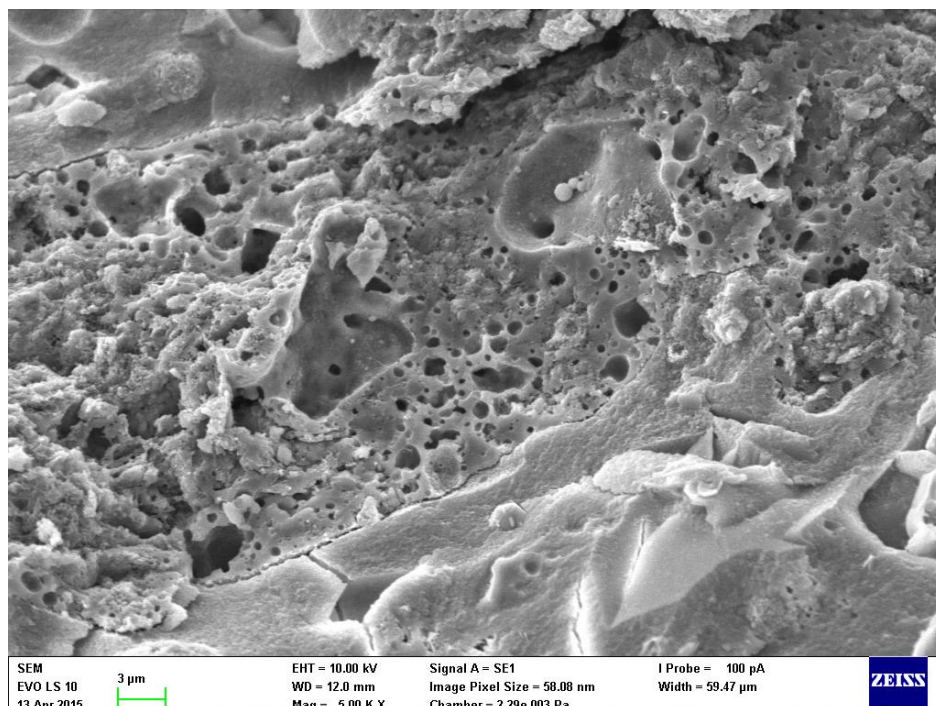
Obr. 32 Lomová plocha zkorodované vrstvy AAM vystaveného působení kyseliny octové po dobu 56 dnů



Obr. 33 Lomová plocha zkorodované vrstvy AAM vystaveného působení kyseliny octové po dobu 56 dnů

Tab. 12 EDX analýza pojivové fáze AAM vystaveného působení kyseliny octové dobu 56 dnů

Místo	Ca/Si	Al/Si	Obsah prvku (%at.)									
			C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
1	0,08	0,58	10,5	56,4	0,3	0,9	10,6	18,2	0,3	1,4	0,5	0,9
2	0,06	0,64	8,6	52,5	0,3	0,9	13,2	20,6	0,9	1,3	0,3	1,5
3	0,04	0,81	8,9	58,1	0,2	0,9	13,1	16,1	0,8	0,7	0,2	1,0
4	0,07	0,74	5,3	60,3	0,2	0,5	13,1	17,6	0,5	1,3	0,5	0,8

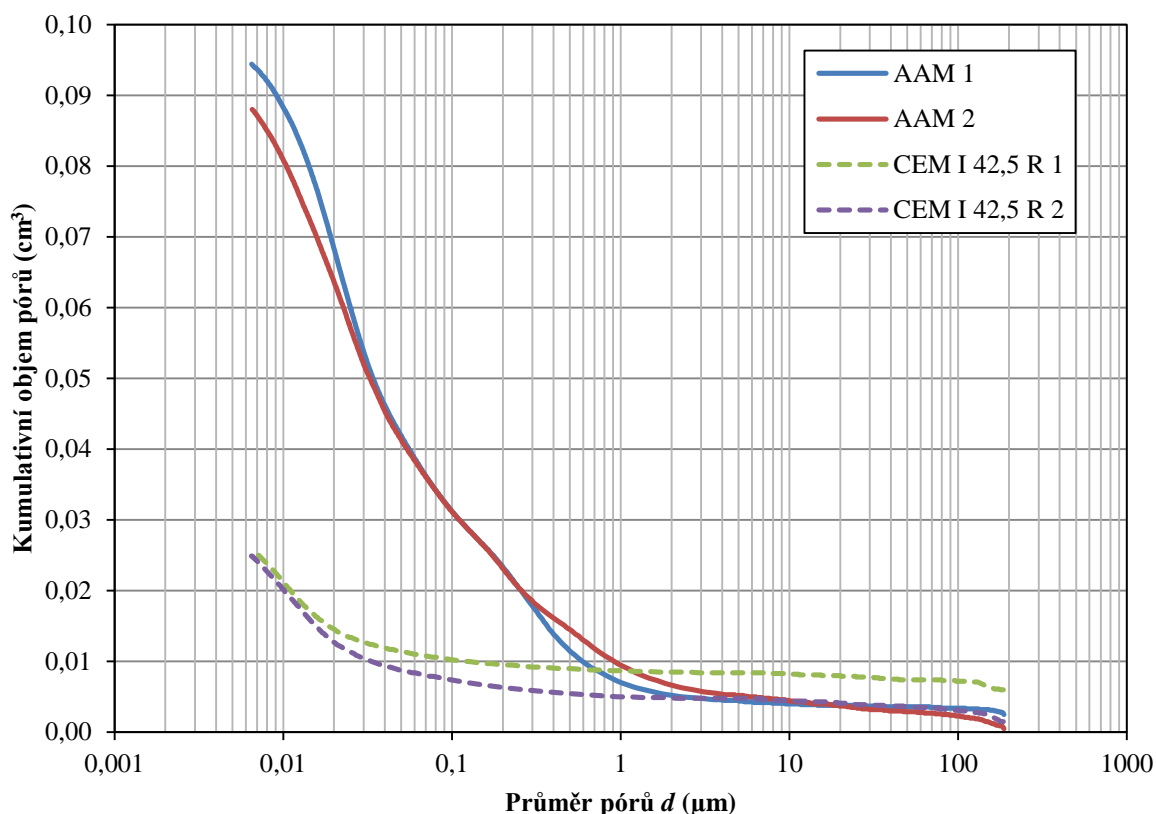


Obr. 34 Detail porézních útvarů vzniklých účinkem kyseliny octové (poblíž místa 3 na Obr. 33)

4.4 Porozita

Rtuťovou porozimetrií byl zjištěn celkový objem a distribuce pórů v rozmezí 6,7 nm až 187 µm, což zahrnuje oblast kapilárních pórů, která je nejdůležitějších pro průnik agresivních látek do betonu. K analýze byl použit vzorek odebraný ze stěny betonové krychle. Použitá metoda má řadu nevýhod, popsanych v kapitole 2.6.3, které je nutné vzít v potaz.

Na Obr. 35 je znázorněn kumulativní objem pórů materiálu v závislosti na jejich velikosti. Z tohoto grafu vyplývá, že největší nárůst objemu pórů AAM nastává v oblasti pórů menších, než 2 µm. Cementový beton vykazuje mnohem mírnější, ale znatelný nárůst porozity pro velikost pórů menší než 1 µm, který se potom zvýší pro velikost pórů menší než 0,02 µm. Celkový objem pórů AAM byl více než 3× vyšší, než objem pórů cementového betonu. Z toho vyplývá, že by měl AAM vykazovat rychlejší transport hmoty dovnitř vzorků a sníženou odolnost vůči agresivním látkám v porovnání s cementovým betonem. AAM má vyšší celkový objem pórů, než cementový beton zřejmě v důsledku vyššího vodního součinitele a přítomnosti popílku v pojivu.

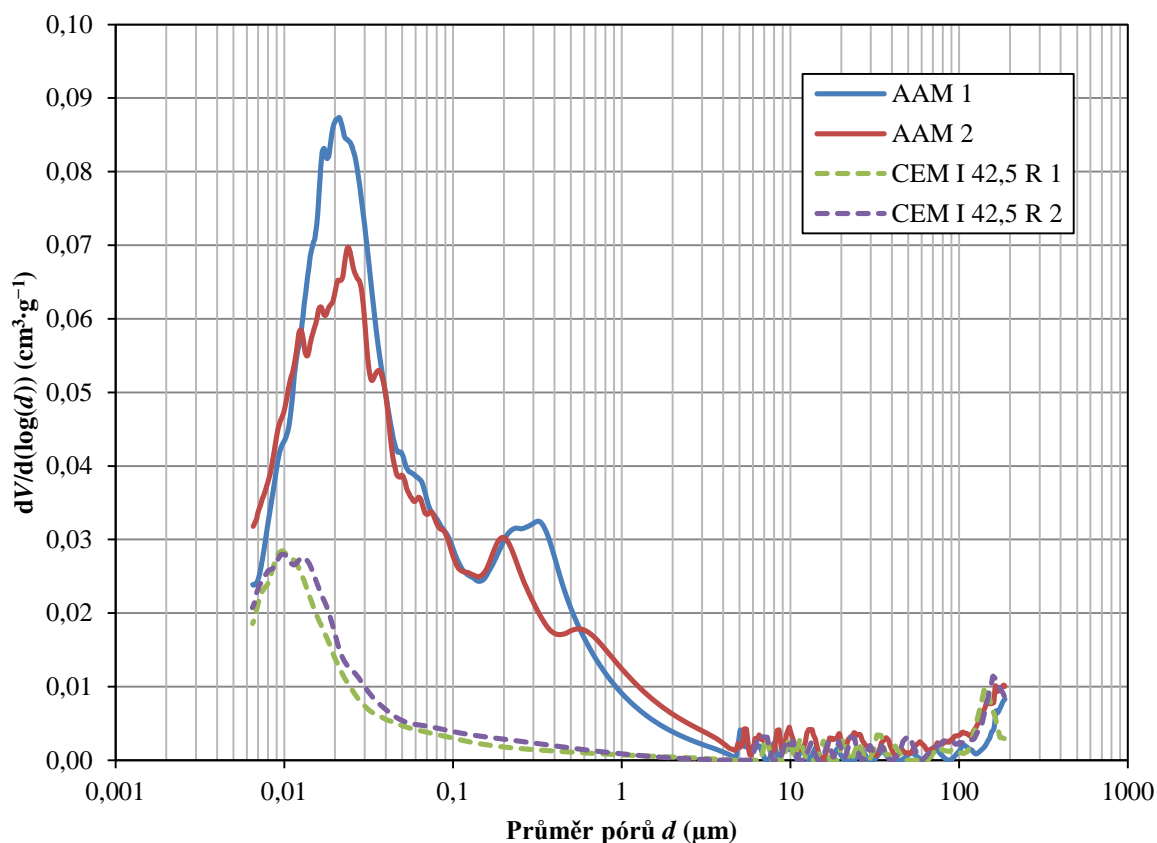


Obr. 35 Kumulativní objem pórů AAM a cementového betonu zjištěný rtuťovou porozimetrií

Na Obr. 36 je znázorněna distribuce pórů v jednotlivých materiálech. Zde je nutné zdůraznit, že na velikost zjištěných pórů má zásadní vliv ink-bottle efekt, který má za následek zpravidla menší průměr zjištěných pórů, než by bylo možné pozorovat např. pomocí SEM. AAM vykazuje bimodální rozložení pórů kolem 0,02 a 0,30 μm , přičemž menší póry jsou dominantní. Häkkinen našel také bimodální distribuci pórů, ale v jeho případě šlo o alkalicky aktivovanou strusku a v distribuci „chyběly“ póry o velikosti zhruba 0,02–2,0 μm . Lloyd zkoumal porozitu AAM na bázi strusky a popílku odlišnou metodou a identifikoval póry v oblasti 0,001–0,10 μm a 1,0–10 μm . Přítomnost pórů v celém rozsahu 0,01–4,0 μm může být způsobena vyšším vodním součinitelem. Na rozdíl od hodnoty 0,35, kterou použil Lloyd, bylo v této práci použito součinitele 0,54.

Cementový beton vykazuje unimodální distribuci pórů s maximem kolem 0,01 μm , což je teoretická hranice kapilárních pórů. Kapilární póry jsou ve skutečnosti pravděpodobně rozloženy mezi velikostmi 0,01–1,0 μm a maximum vzniklo kolem nižší hodnoty v důsledku ink-bottle efektu.

Póry obou materiálů leží v kapilární oblasti, tudíž více než distribuce pórů bude hrát v odolnosti vůči agresivním látkám roli pravděpodobně celkový objem pórů.

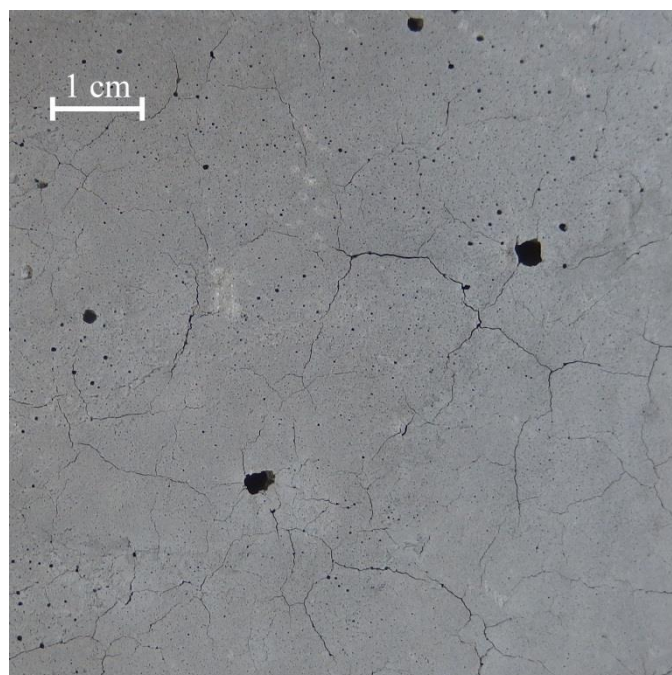


Obr. 36 Distribuce pórů v AAM a cementovém betonu zjištěná rtuťovou porozimetrií

4.5 Odolnost vůči karbonataci

4.5.1 Experimentální stanovení

Před započítáním experimentálního stanovení průběhu karbonatace byla ve vzorcích po 28 dnech zrání snižována vlhkost uložením v laboratorním prostředí (relativní vlhkost cca 50 %). Během této etapy projevily vzorky AAM neočekávané chování – na jejich povrchu vznikly trhliny (viz Obr. 37). Tento jev bývá obecně způsoben chemomechanickými (objemová změna pojiva nebo kameniva v důsledku krystalografických změn, chemických reakcí, nebo vývoje tepla) nebo fyziomechanickými jevy (externí napětí, či cyklická změna teplot prostředí). Na základě termodynamiky bylo odvozeno, že chemické smršťování pojivové fáze je jedna z vrozených vlastností AAM [7]. Je zřejmé, že toto chování AAM bude nutné potlačit před jeho uvedením do praxe, jelikož trhliny na povrchu těles jsou esteticky nežádoucí a zrychlují transport agresivních látek dovnitř betonu.



Obr. 37 Trhliny na povrchu AAM vzorku vzniklé po expozici prostředí s 50% relativní vlhkostí

Vývoj průměrné hloubky karbonatace vzorků AAM v čase je zobrazen v Tab. 13. Po 56 dnech v prostředí 1%obj. CO₂ bylo u obou vzorků dosaženo hloubky karbonatace v rozmezí 8,45–11,60 mm (viz Obr. 38). Nárůst hloubky karbonatace byl zpočátku rychlejší a poté se zpomalil, jelikož průnik CO₂ zpomalovala zkarbonatovaná vrstva. Jeden ze vzorků cementového betonu vykazoval po 56 dnech testu karbonatace hloubku 0,30–2,10 mm (dolní vzorek na levé straně Obr. 38). Druhý vzorek nevykazoval žádnou měřitelnou hloubku karbonatace. Před 56. dnem karbonatačního testu ani jeden z cementových vzorků nevykazoval žádnou míru karbonatace.

Tab. 13 Vývoj průměrné hloubky karbonatace na daných stranách lomových ploch (A, B, C, D) dvou vzorků AAM v čase

Čas (dny)	Průměrná hloubka karbonatace AAM (mm)							
	Vzorek 1				Vzorek 2			
	A	B	C	D	A	B	C	D
0	0,85	0,90	0,95	0,70	0,85	0,75	0,75	0,10
14	4,55	4,90	4,80	4,25	4,30	4,85	4,30	3,40
28	6,50	6,40	6,40	5,95	6,40	6,35	5,90	5,60
42	7,90	7,50	7,40	6,25	8,55	7,70	7,30	7,05
56	10,15	11,60	9,85	8,45	9,65	10,75	9,15	9,15



Obr. 38 Lomové plochy vzorku cementového betonu (vlevo) a AAM (vpravo) zbarvené fenolftaleinem po 56 dnech testu urychlené karbonatace

Ze získaných dat vyplývá, že při použité metodě vykazuje AAM mnohem nižší odolnost vůči karbonataci, než cementový beton. Tuto odolnost pravděpodobně snižuje vznik výše diskutovaných trhlin na stěnách materiálu. Rychlost karbonatace AAM oproti cementovému betonu mohla být také vyšší z důvodu většího objemu kapilárních pórů v AAM, který byl zjištěn rtuťovou porozimetrií. Póry v AAM tedy byly teoreticky více propojeny a transport CO_2 dovnitř vzorku byl rychlejší.

Odolnost cementového betonu byla vyšší zejména díky přítomnosti portlanditu, který při karbonataci svým rozpouštěním udržuje vysoké pH v materiálu. V práci nebylo testováno do jaké míry karbonatace ovlivňuje mechanické vlastnosti materiálu. Tato zkouška by pravděpodobně také byla ovlivněna vzniklými trhlinami.

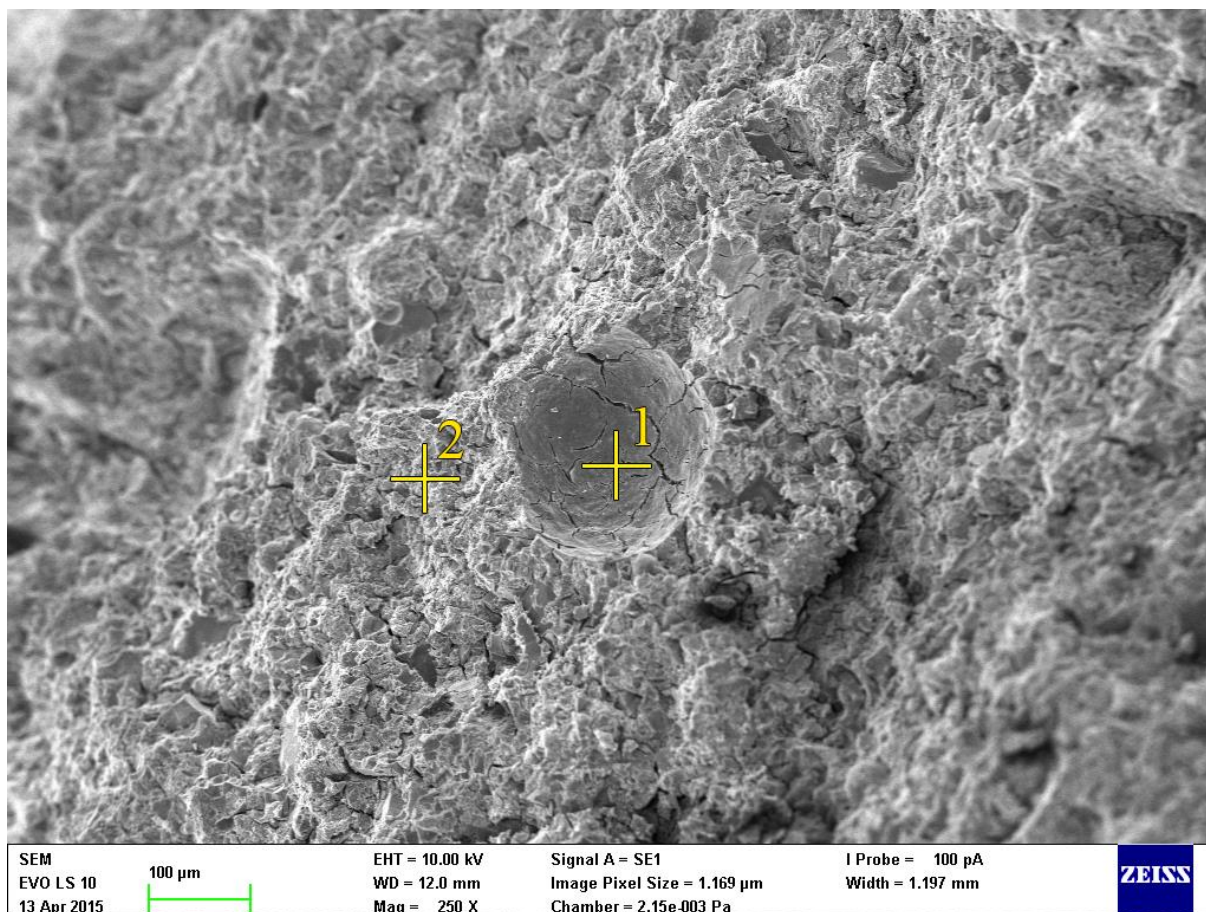
4.5.2 XRD

Vzorek zkarbonatované vrstvy AAM byl podroben XRD analýze a získané spektrum bylo porovnáno se spektrem nezkarbonatovaného AAM. Ze srovnání vyplývá, že během karbonatace vznikl ve vzorku kalcit, jehož určité množství obsahoval už referenční vzorek. Na rozdíl od nezkarbonatovaného materiálu je pík kalcitu mnohem vyšší. Přítomnost kalcitu souhlasí i s ostatními výzkumy provedenými v této oblasti. Žádné další krystalické fáze během karbonatace nevznikly. Difraktogram zkarbonatovaného AAM je uveden v příloze C.4 a srovnání tohoto spektra s nenarušeným AAM je uvedeno v příloze C.5.

4.5.3 SEM-EDX

Lomová plocha zkarbonatované části betonu byla pozorována pomocí SEM. Její část zachycuje Obr. 39. Na něm lze pozorovat převážně pojivovou fázi. Uprostřed snímku je vzduchový pór o průměru cca 100 μm , který pravděpodobně v betonu zůstal již od přípravy směsi (nebylo použito zhutňování pomocí vibračního stolku). Porovnáním snímků plochy zkarbonatovaného a nezkarbonatovaného materiálu nebyla zjištěna žádná viditelná změna v mikrostruktuře pojivové fáze. EDX analýza dvou míst na ploše zachycené na Obr. 39 je uvedena v Tab. 14. Tato analýza odhalila téměř dvojnásobné množství uhlíku v místě 1 oproti ostatním vzorkům, což naznačuje, že se nejedná pouze o vnější znečištění, ale i o karbonataci C–(A)–S–H gelu. Vyjadřovat proto poměr C/S nedává smysl, jelikož není jisté, jak velká část vápníku je vázána ve formě uhličitanu. Poměr A/S zůstává v místě 1 zachován.

Místo 2 vykazuje vysoké množství Al, což naznačuje, že se pod vrstvou analyzovaného pojiva pravděpodobně nacházela částice popílku, která zkreslila analýzu.

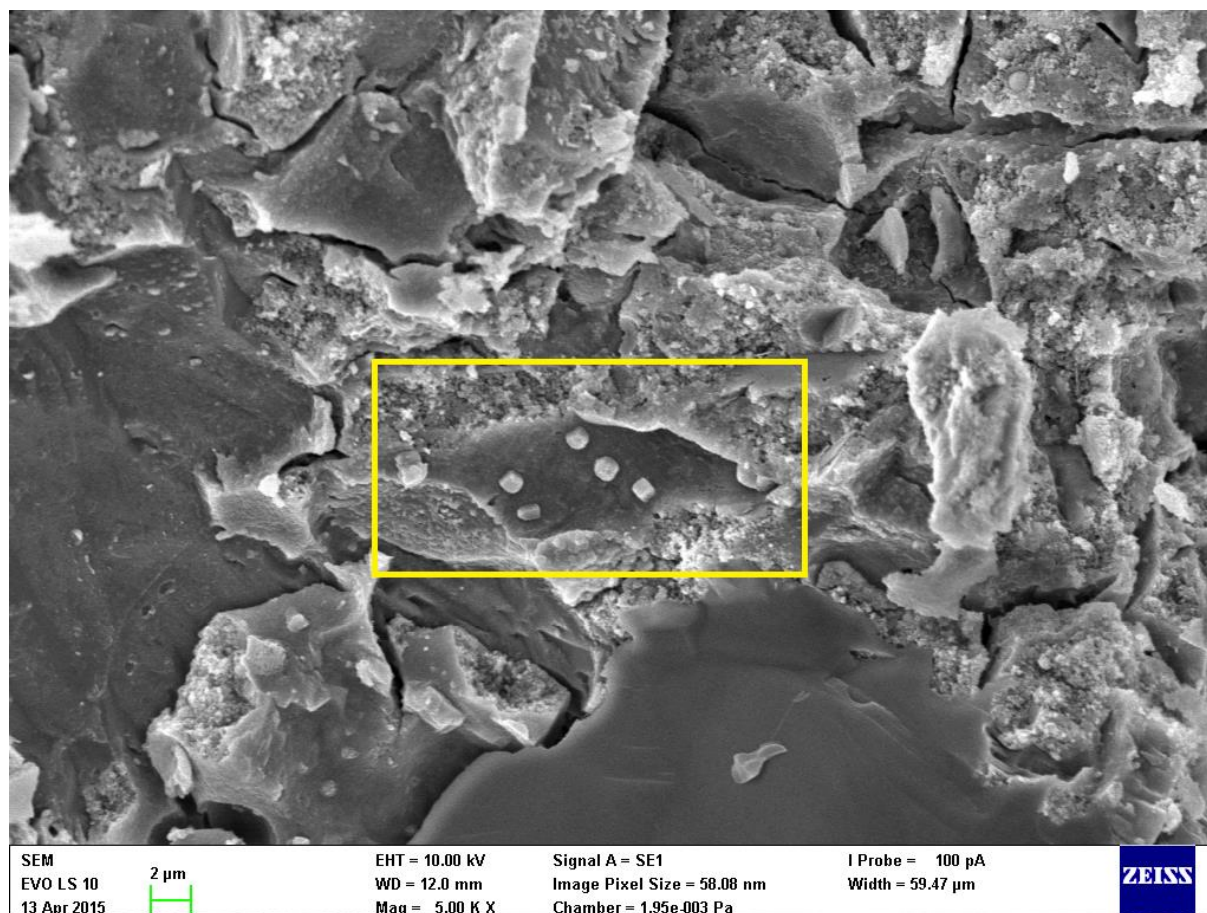


Obr. 39 Lomová plocha zkarbonatované vrstvy AAM

Tab. 14 EDX analýza pojivové fáze AAM po karbonataci

Místo	Ca/Si	Al/Si	Obsah prvku (%at.)								
			C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
1	–	0,19	27,5	47,8	4,6	2,1	2,1	11,2	0,2	4,3	0,3
2	–	0,47	16,7	54,5	3,6	1,0	6,4	13,7	0,5	3,2	0,5

Na určitých místech lomové plochy byly nalezeny krystalické útvary o velikosti cca 1 μm . Tyto útvary jsou zachyceny na Obr. 40. EDX analýza potvrdila, že se jedná o krystaly kalcitu, které měly dostatek času a místa k růstu.



Obr. 40 Krystaly kalcitu nalezené na lomové ploše zkarbonatované vrstvy AAM

4.6 Mrazuvzdornost

Mrazuvzdornost materiálu byla testována cyklickým zmrazováním/rozmrazováním v klimatizační komoře. Hlavní měřené parametry tvořil úbytek hmotnosti a pevnost v tlaku. Výsledky těchto zkoušek pro AAM udává Tab. 15 a pro cementový beton Tab. 16. Jelikož byly vzorky před testem skladovány v laboratorním prostředí s nízkou relativní vlhkostí vzduchu, na povrchu vzorků AAM se objevily praskliny podobně jak před testem karbonatace, což je vidět i na Obr. 42 a). Úbytek hmotnosti AAM byl po 75 a 100 cyklech zhruba 4 %, což mohlo být způsobeno právě odlupováním popraskaného povrchu. Cementové vzorky vykazovaly po 75 a 100 cyklech malý nárůst hmotnosti, který je pravděpodobně způsoben vyšší mírou nasycení vzorků po testech v klimatizační komoře (do vzniklých trhlin kondenzovala voda).

Tab. 15 Výsledky testů mrazuvzdornosti AAM

Počet cyklů	Vzorek č.	Úbytek hmotnosti (%)	Pevnost v tlaku (MPa)	Průměrná pevnost v tlaku (MPa)	Rel. pevnost v tlaku (%)	Standardní odchylka (%)
0	1	–	36,3	36,1	100,0	3,2
	2	–	36,7			
	3	–	35,5			
25	4	1,53	39,8	37,3	103,3	8,2
	5	1,03	36,2			
	6	1,29	36,0			
75	7	4,23	41,0	40,7	112,7	5,2
	8	3,94	41,8			
	9	3,98	39,4			
100	10	4,23	49,3	45,1	124,9	27,0
	11	3,94	49,3			
	12	3,98	36,7			

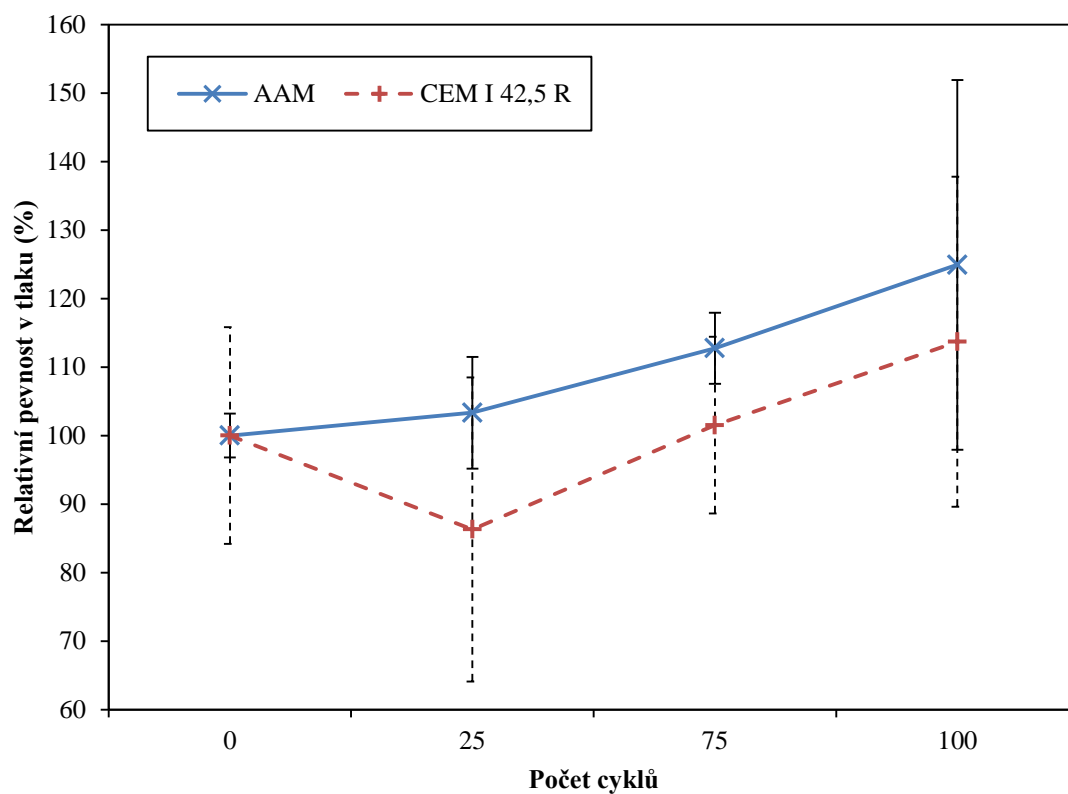
Tab. 16 Výsledky testů mrazuvzdornosti cementového betonu

Počet cyklů	Vzorek č.	Úbytek hmotnosti (%)	Pevnost v tlaku (MPa)	Průměrná pevnost v tlaku (MPa)	Rel. pevnost v tlaku (%)	Standardní odchylka (%)
0	1	–	41,7	46,0	100,0	15,8
	2	–	49,3			
	3	–	46,9			
25	4	0,33	39,2	39,7	86,3	22,2
	5	0,41	33,0			
	6	0,20	46,9			
75	7	1,30	47,2	46,7	101,5	12,9
	8	– 1,67	45,7			
	9	– 3,77	47,2			
100	10	– 2,32	46,8	52,3	113,7	24,1
	11	– 2,27	49,1			
	12	– 1,14	61,0			

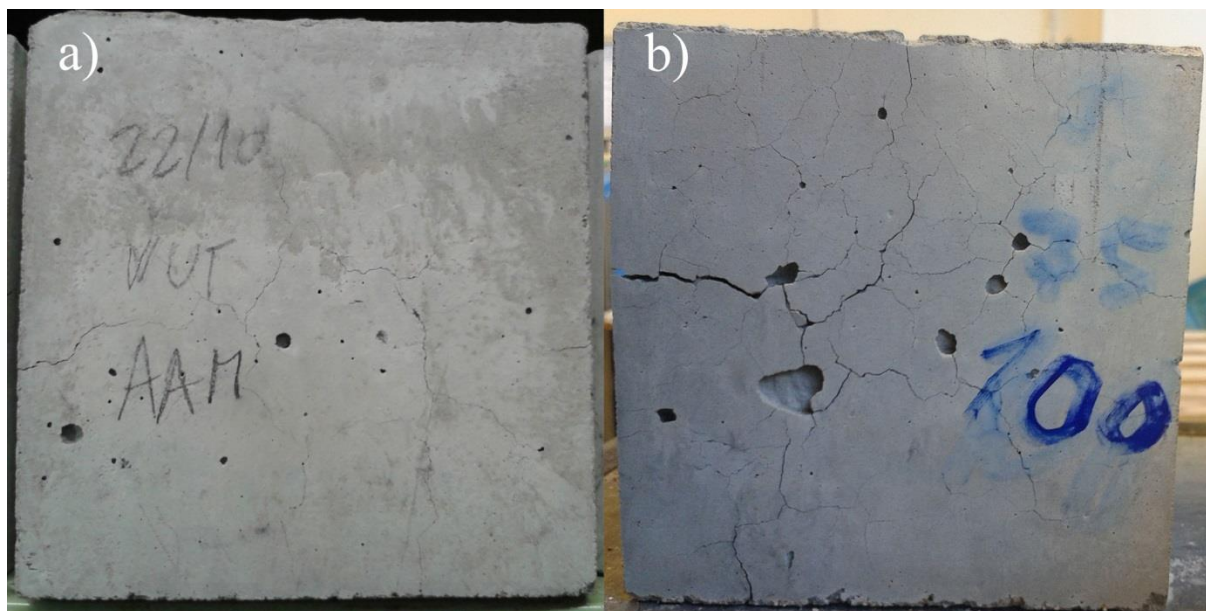
Důležitějším parametrem jsou měřené pevnosti v tlaku, jejichž závislost na počtu cyklů znázorňuje Obr. 41. Z grafu je patrné, že u obou materiálů po 100 zmrazovacích cyklech vzrostla průměrná relativní pevnost v tlaku. Tento výsledek není zcela spolehlivý, jelikož bylo k testům pevnosti v tlaku použito pouze 3 těles, které vykazovaly určitý rozptyl výsledků. Standardní odchylka jednotlivých měření byla vyjádřena v grafu ve formě chybových úseček. Z těch vyplývá, že mohla pevnost v tlaku ve skutečnosti jak vzrůst, tak klesnout. Pokud opravdu nastalo zvýšení relativní pevnosti v tlaku po 100 cyklech, důvod je pravděpodobně ten, že jsou pevnosti v tlaku srovnávány se vzorky ve stáří 28 dnů. Vzorky v klimatizační komoře totiž dále hydratovaly.

Dle normy ČSN 73 1326 je výstupem zkoušky mrazuvzdornosti tzv. součinitel mrazuvzdornosti, což je podíl pevnosti v tahu za ohybu zmrazovaných vzorků k pevnosti v tahu za ohybu nezmrazovaných vzorků [63]. Beton je pak považován za mrazuvzdorný pro daný počet cyklů, pokud součinitel mrazuvzdornosti neklesne pod 75 %. Jelikož byla v testu mrazuvzdornosti měřena pouze pevnost v tlaku, nelze tento pojem použít. I přes značně velké standardní chyby získaných výsledků lze říci, že po 100 cyklech ani jeden z materiálů nevykazoval pokles relativní pevnosti v tlaku pod 75 %. Dle kritérií normy ČSN 73 1326 to však nestačí, aby byl beton po 100 cyklech označen za mrazuvzdorný (i když v praxi mrazuvzdorný být může).

Nelze s jistotou tvrdit, že je AAM lépe mrazuvzdorný, než cementový beton v důsledku velkých standardních odchylek. I tak však z výsledků vyplývá, že je AAM minimálně podobně mrazuvzdorný, jak cementový beton. Vizuální srovnání vzorku AAM před testem a po 100 cyklech je uvedeno na Obr. 42.



Obr. 41 Závislost relativní pevnosti v tlaku vzorků AAM a cementového betonu v závislosti na počtu zmrazovacích a rozmrazovacích cyklů



Obr. 42 Srovnání vzorku AAM a) před testem mrazuvzdornosti, b) po 100 zmrazovacích/rozmrazovacích cyklech

4.7 Odolnost povrchu betonu vůči působení vody a CHRL

Cyklickému střídání teplot byly materiály vystaveny i při zkoušce odolnosti povrchu vůči působení vody a chemických rozmrazovacích látek. Důležitý rozdíl oproti testům mrazuvzdornosti je v tom, že jsou vzorky v klimatizační komoře ponořeny jednou stěnou v roztoku rozmrazovací látky (3% roztok NaCl). Ponořený povrch je tak vystaven také vnějšímu napětí způsobeném objemovou změnou zamrzajícího roztoku. Přítomnost NaCl v roztoku zvyšuje intenzitu korozního procesu, jak již bylo popsáno v kapitole 2.6.5.

Tab. 17 Výsledky zkoušek odolnosti povrchu AAM a cementového betonu vůči působení vody a CHRL

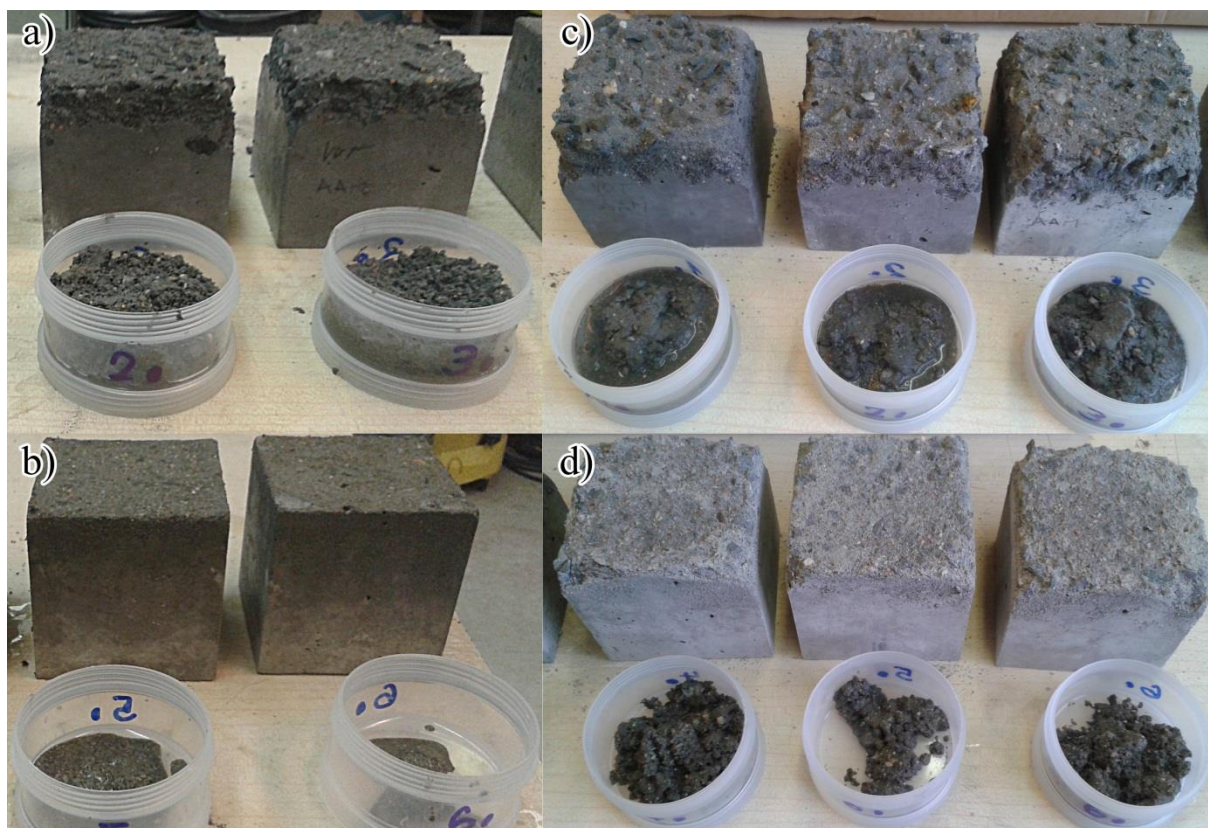
Počet cyklů	AAM				CEM I 42,5 R			
	Č.	Odpad ρ_a (g·m ⁻²)	Prům. odpad (g·m ⁻²)	Hodnocení	Č.	Odpad ρ_a (g·m ⁻²)	Prům. odpad (g·m ⁻²)	Hodnocení
25	1	5575	6392	Rozpadlý	1	383	428	Slabě narušený
	2	6867			2	575		
	3	6733			3	325		
50	4	10875	10558	Rozpadlý	4	4383	3567	Rozpadlý
	5	9475			5	2592		
	6	11325			6	3725		

Hodnotící kritérium je odpad povrchové vrstvy z plochy ponořené ve vodném roztoku NaCl. Výsledky zkoušek odolnosti povrchu jednotlivých materiálů vůči působení vody a CHRL jsou uvedeny v Tab. 17. Snímky vzorků a odpadu z jejich povrchu po určitém počtu cyklů jsou uvedeny na Obr. 43. V tomto testu projevil AAM velmi nízkou odolnost. Dle kritérií normy ČSN 73 1326 byl povrch vzorků tohoto materiálu rozpadlý už po 25 cyklech. Povrch cementového betonu byl rozpadlý až po 50 cyklech (po 25 cyklech byl jen slabě narušený). Hmotnost odpadu AAM na m² byla po 25 cyklech dokonce téměř 2× větší, než hmotnost odpadu cementového vzorku na m² po 50 cyklech.

Ze zkoušky tedy jednoznačně vyplývá, že odolnost povrchové vrstvy AAM vůči působení vody a CHRL je mnohem nižší, než odolnost cementového betonu. Faktor, který pravděpodobně nejvíce snížil odolnost povrchové vrstvy AAM, bude vznik prasklin. Materiál byl totiž před zkouškou skladován v laboratorním prostředí s nízkou vlhkostí vzduchu, což, podobně jak v předchozích případech, způsobilo popraskání povrchu. Negativní vliv na odolnost povrchu AAM mohla mít také karbonatace.

V neposlední řadě je nutné zmínit, že destruktivní účinky objemových změn při tuhnutí ledu jsou závislé na porositě daného materiálu. Jelikož jsou destruktivní účinky při použití rozmrazovacích látek ještě intenzivnější, než bez nich, hraje porozita v tomto případě ještě důležitější roli. Nižší odolnost povrchu AAM tedy může být způsobena i tím, že tento materiál vykazuje větší objem pórů v kapilární oblasti, jak bylo zjištěno pomocí rtuťové porozimetrie.

Pro zlepšení odolnosti povrchové vrstvy vůči vodě a CHRL je tedy třeba hlavně eliminovat vznik povrchových prasklin, popř. snížit vodní součinitel směsi.



Obr. 43 Snímky vzorků a odpadu z jejich povrchu a) AAM po 25 cyklech, b) cementového betonu po 25 cyklech, c) AAM po 50 cyklech, d) cementového betonu po 50 cyklech

5 ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala testováním trvanlivosti betonu na bázi alkalicky aktivovaných druhotných surovin – vysokopecní strusky a vysokoteplotního popílku. Cílem bylo vyhodnotit použitelnost tohoto materiálu vzhledem k jeho trvanlivosti. Proto byl alkalicky aktivovaný materiál ve zvolených testech nejčastěji srovnáván s běžně užívaným betonem na bázi portlandského cementu třídy CEM I 42,5 R (sc).

Návrh směsi vycházel z upraveného postupu pro navrhování betonových směsí na bázi portlandského cementu. Neupraveného postupu bylo použito v případě srovnávacího cementového betonu.

V práci byly zvoleny tyto aspekty trvanlivosti: síranová odolnost, odolnost vůči kyselinám, porozita materiálu, odolnost vůči karbonataci, mrazuvzdornost a odolnost povrchové vrstvy vůči vodě a chemickým rozmrazovacím látkám. Jednotlivé metody testování vycházely z provedených výzkumů, či norem vytvořených pro beton na bázi portlandského cementu.

Ke komplexnějšímu hodnocení trvanlivosti bylo v určitých případech využito také rentgenové difrakční analýzy a skenovací elektronové mikroskopie s rentgenovým energodisperzním analyzátozem. Pomocí těchto technik bylo zjištěno, že pojivovou fází AAM po 28 dnech zrání tvoří málo krystalický C–(A)–S–H gel s charakteristickými atomárními poměry $\text{Ca/Si} = 0,44$ a $\text{Al/Si} = 0,18$.

Roztok 5% Na_2SO_4 nezpůsobil po 84 dnech působení žádné výrazné změny pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku cementových vzorků, či AAM. Rozměry všech vzorků taktéž zůstaly nezměněny. Alkalicky aktivovaný materiál tedy vykazoval stejnou odolnost vůči působení Na_2SO_4 jako materiál na bázi portlandského cementu. Vzhledem k tomu, že by v betonu na bázi portlandského cementu měly vznikat působením Na_2SO_4 expanzivní produkty, je pravděpodobné, že test netrval dostatečně dlouho na to, aby se projevil rozdíl v trvanlivosti mezi oběma materiály. Působením Na_2SO_4 nevznikly v AAM žádné nové krystalické fáze a C–(A)–S–H gel si zachoval svou charakteristickou strukturu a atomární poměry.

Po 56 dnech ponoření betonových těles v roztoku kyseliny octové o pH 4,0–4,5 nevykazoval AAM změnu vzhledu na rozdíl od cementového betonu, který nabyl světle hnědého zbarvení. AAM vykazoval také mnohem nižší relativní ztrátu hmotnosti v čase. Orientační zkoušky pevnosti v tlaku ukázaly, že zatímco pevnost AAM se nezměnila, pevnost cementového betonu zhruba o polovinu klesla. Alkalicky aktivovaný materiál je tedy lépe odolný vůči působení kyseliny octové. Působením kyseliny v AAM nevznikly žádné nové krystalické fáze. Zkorodovaná vrstva vykazovala zvýšenou pórovitost, snížený poměr Ca/Si (0,05) a zvýšený poměr Al/Si (0,69). Vápník a sodík v pojivu tedy reagoval s kyselinou za vzniku rozpustného octanu vápenatého (popř. sodného) a společně s ním unikl z pojiva v menší míře také křemík.

Rtuťovou porozimetrií bylo zjištěno, že AAM obsahoval v povrchové vrstvě větší objem kapilárních pórů, než cementový beton. To znamená, že by měl AAM vykazovat rychlejší

transport agresivních látek dovnitř těles, než cementový beton. Větší objem pórů mohl být projevem vrozených vlastností AAM (použití popílku), či důsledek vodního součinitele, který byl téměř o desetinu větší, než vodní součinitel cementového betonu. AAM vykazoval bimodální distribuci pórů s maximy kolem 0,02 a 0,30 μm .

Po 56 dnech v prostředí 1% obj. CO_2 nevykazoval cementový beton téměř žádnou karbonataci, zatímco hloubka karbonatace AAM byla dle fenolftaleinové metody v průměru 8–11 mm. Odolnost AAM vůči karbonataci je tedy značně nižší, než odolnost cementového betonu. Urychlení karbonatace způsobily trhliny, které se objevily na povrchu vzorků AAM po vystavení laboratornímu prostředí s relativní vlhkostí 50 %. Další roli zde mohl hrát také vyšší objem kapilárních pórů zjištěný v AAM rtuťovou porozimetrií. V práci nebylo zjištěno, do jaké míry ovlivňuje karbonatace mechanické vlastnosti materiálu. Působením CO_2 vznikala v pojivu kalcit. Pomocí SEM nebyla pozorována změna mikrostruktury pojiva.

Mrazuvzdornost materiálů byla zkoumána cyklickým zmrazováním a rozmrazováním vodou nasycených betonových krychlí. Kromě použitých těles a způsobu jejich uložení metodika odpovídala normě ČSN 73 1322. Po 100 cyklech nedošlo v žádném z materiálů k poklesu relativní pevnosti v tlaku pod 89 %. Alkalicky aktivovaný materiál byl v testu shledán minimálně stejně mrazuvzdorným, jako cementový beton.

Odolnost povrchu betonových krychlí vůči působení vody a chemických rozmrazovacích látek byla zkoumána ponořením jedné ze stěn krychle do 3% roztoku NaCl a cyklickým zmrazováním/rozmrazováním dle ČSN 73 1326. Povrch AAM byl rozpadlý již po 25 cyklech, zatímco cementový beton vydržel 50 cyklů. Povrchová vrstva AAM tedy byla v tomto testu méně odolná, než povrch cementového betonu. Jako negativní faktory způsobující nízkou odolnost povrchové vrstvy AAM byly identifikovány vznik trhlin na povrchu při uložení v laboratorním prostředí, karbonatace a vyšší objem kapilárních pórů ve srovnání s cementovým betonem.

Získané výsledky naznačují, že pro použitelnost alkalicky aktivovaného materiálu v praxi z hlediska trvanlivosti je nutné:

- Zamezit tvorbě trhlin při vystavení betonových výrobků prostředí s relativní vlhkostí nižší než 90 %.
- Provést výzkum smršťování materiálu, který s tvorbou trhlin pravděpodobně souvisí a mohl by hrát roli v trvanlivosti velkých betonových ploch.
- Zjistit, jak negativní účinek má karbonatace na mechanické vlastnosti materiálu a jak případně zpomalit její míru.

Po vyřešení těchto bodů lze z hlediska trvanlivosti pravděpodobně materiál úspěšně použít v praxi. Vzhledem k omezenému rozsahu diplomové práce nebyly vyčerpány veškeré vlivy a látky, které mohou trvanlivost ovlivnit. Další testy bude nutné provést dle konkrétního prostředí, ve kterém bude AAM použit. Pokud se nezlepší odolnost povrchové vrstvy vůči zamrznání vody s chemickými rozmrazovacími látkami, nebude možné AAM použít na chodnicích, vozovkách a podobných místech, kde jsou rozmrazovací látky užívány. Vysoká odolnost vůči kyselině octové by naopak mohla být výhodou při použití AAM v zemědělských objektech.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] U.S. GEOLOGICAL SURVEY. *Mineral commodity summaries 2014* [online]. Washington: U.S. Government Printing Office, 2014, s. 38 – 39 [cit. 2015-04-21]. ISBN 978-1-4113-3765-7.
- [2] PACHECO-TORGAL, Fernando, João CASTRO-GOMES a Said JALALI. Alkali-activated binders: A review. *Construction and Building Materials* [online]. 2008, vol. 22, issue 7, s. 1305-1314 [cit. 2015-04-21]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2007.10.015. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061807002462>
- [3] ČESKÝ STATISTICKÝ ÚŘAD. Tab. 16 Produkce podnikových odpadů dle druhu odpadu v roce 2013 (v tunách): Pokračování 1. In: *Produkce, využití a odstranění odpadů - 2013* [online]. 10. 10. 2014 [cit. 2015-04-21]. Dostupné z: https://www.czso.cz/documents/10180/20543775/2800201416_02.pdf/9e1fce7b-fd49-49ea-b0c2-b5a10a2f16cf?version=1.0
- [4] ŠAFÁŘ, M. *Optimalizace betonových záměsí na bázi alkalicky aktivovaných druhotných surovin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. XY s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.
- [5] BUCHWALD, A. Alkali-activated binders and pozzolan cement binders—compete binder reaction or two sides of the same story. In: [online]. 2003 [cit. 2015-04-21]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/profile/A_Buchwald/publication/228500946_Alkali-activated_binders_and_pozzolan_cement_binderscompete_binder_reaction_or_two_sides_of_the_same_story/links/544a44bc0cf2f6388084fe33.pdf?ev=pub_int_doc_dl&origin=publication_detail&inViewer=true
- [6] SHI, C., P. V. KRIVENKO a D. ROY. *Alkali-activated cements and concretes*. London: Taylor, 2006, ix, 376 s. ISBN 04-157-0004-3.
- [7] *Alkali activated materials: state-of-the-art report, RILEM TC 224-AAM*. Editor John L Provis, Jannie S van Deventer. Dordrecht: Springer, c2014, xiv, 388 s. ISBN 978-94-007-7671-5.
- [8] DUXSON, P., A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, J. L. PROVIS, G. C. LUKEY, A. PALOMO a J. S. J. VAN DEVENTER. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science* [online]. 2007, vol. 42, issue 9, s. 2917-2933 [cit. 2015-04-21]. DOI: 10.1007/s10853-006-0637-z. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-006-0637-z>
- [9] Geopolymer cement. GEOPOLYMER INSTITUTE. *Geopolymer institute* [online]. Aug 8, 2014 [cit. 2015-04-21]. Dostupné z: <http://www.geopolymer.org/applications/geopolymer-cement>
- [10] JIRÁSEK, Jakub a Martin VAVRO. *Nerostné suroviny a jejich využití*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2008, 1 CD-ROM. ISBN 978-80-248-1378-3.
- [11] LEWIS, D. W. Properties and uses of iron and steel slags. In: *National Slag Association* [online]. 1982, 1992 [cit. 2015-04-21]. Dostupné z: http://www.nationalslag.org/sites/nationalslag/files/documents/nsa_182-6_properties_and_uses_slag.pdf

- [12] SIDDIQUE, Rafat. *Waste materials and by-products in concrete*. Berlin: Springer, c2008, xvi, 413 p. ISBN 35-407-4293-X.
- [13] Processes: Air cooling, expanding, pelletizing. LAFARGE. *Lafarge* [online]. 1999 [cit. 2015-04-21]. Dostupné z:
http://www.lafarge-na.com/wps/portal/na/en/3_B_3_B_2_3-Processes
- [14] PAL, S.C, A MUKHERJEE a S.R PATHAK. Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete. *Cement and Concrete Research*. 2003, roč. 33, č. 9, s. 1481-1486. ISSN 00088846. DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00062-0. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884603000620>
- [15] EMERY, J. J. Pelletized lightweight slag aggregate. In: *National slag association* [online]. 1980 [cit. 2015-04-21]. Dostupné z:
http://www.nationalslag.org/sites/nationalslag/files/documents/nsa_180-1_pelletized_ltwslag_as_aggregate.pdf
- [16] CHEN, W. a H. J. H. BROUWERS. The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag. *Journal of Materials Science* [online]. 2007-1-31, vol. 42, issue 2, s. 428-443 [cit. 2015-04-22]. DOI: 10.1007/s10853-006-0873-2. Dostupné z:
<http://link.springer.com/10.1007/s10853-006-0873-2>
- [17] FEČKO, P., M. KUŠNIEROVÁ, B. LYČKOVÁ, V. ČABLÍK a A. FARKAŠOVÁ. *Popílky*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2003, 187 s. ISBN 80-248-0327-5.
- [18] AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. 2010, vol. 36, issue 3, s. 327-363 [cit. 2015-04-22]. DOI: 10.1016/j.pecs.2009.11.003. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360128509000604>
- [19] PROVIS, John L. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?. *Materials and Structures* [online]. 2014, vol. 47, 1-2, s. 11-25 [cit. 2015-04-22]. DOI: 10.1617/s11527-013-0211-5. Dostupné z:
<http://link.springer.com/10.1617/s11527-013-0211-5>
- [20] FERNANDEZ-JIMENEZ, A., F. PUERTAS a A. ARTEAGA. Determination of kinetic equations of alkaline activation of blast furnace slag by means of calorimetric data. *Journal of Thermal Analysis* [online]. 1998, Vol. 52, s. 945-955 [cit. 2015-04-22]. Dostupné z: <http://link.springer.com/article/10.1023%2FA%3A1010172204297#>
- [21] RAVIKUMAR, Deepak a Narayanan NEITHALATH. Reaction kinetics in sodium silicate powder and liquid activated slag binders evaluated using isothermal calorimetry. *Thermochimica Acta* [online]. 2012, vol. 546, s. 32-43 [cit. 2015-04-22]. DOI: 10.1016/j.tca.2012.07.010. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603112003437>
- [22] MYERS, Rupert J., Susan A. BERNAL, Rackel SAN NICOLAS a John L. PROVIS. Generalized Structural Description of Calcium–Sodium Aluminosilicate Hydrate Gels: The Cross-Linked Substituted Tobermorite Model. *Langmuir* [online]. 2013-04-30, vol. 29, issue 17, s. 5294-5306 [cit. 2015-04-22]. DOI: 10.1021/la4000473. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la4000473>

- [23] LOTHENBACH, B. a A. GRUSKOVNJAK. Hydration of alkali-activated slag: thermodynamic modelling. *Advances in Cement Research* [online]. 2007, vol. 19, issue 2, s. 64-105 [cit. 2015-04-22]. DOI: 10.4324/9780203390672_chapter_4. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/250071785_Hydration_of_alkali-activated_slag_thermodynamic_modelling
- [24] DAVIDOVITS, Joseph. GEOPOLYMERS: Man-Made Rock Geosynthesis and the Resulting Development of Very Early High Strength Cement. *The Journal of materials education*. 1994, roč. 16, 2&3, s. 91-139. ISSN 0738-7989. Dostupné z: http://www.geopolymer.org/fichiers_pdf/NASTS.pdf
- [25] REES, Catherine A., John L. PROVIS, Grant C. LUKEY a Jannie S. J. VAN DEVENTER. In Situ ATR-FTIR Study of the Early Stages of Fly Ash Geopolymer Gel Formation. *Langmuir* [online]. 2007, vol. 23, issue 17, s. 9076-9082 [cit. 2015-04-22]. DOI: 10.1021/la701185g. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la701185g>
- [26] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., A. PALOMO a M. CRIADO. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cement and Concrete Research* [online]. 2005, vol. 35, issue 6, s. 1204-1209 [cit. 2015-04-22]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.08.021. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884604004053>
- [27] LLOYD, Redmond R., John L. PROVIS a Jannie S. J. VAN DEVENTER. Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements. 2: the gel binder. *Journal of Materials Science* [online]. 2009, vol. 44, issue 2, s. 620-631 [cit. 2015-04-22]. DOI: 10.1007/s10853-008-3078-z. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-008-3078-z>
- [28] CRIADO, M., A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. PALOMO, I. SOBRADOS a J. SANZ. Effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: 29Si MAS-NMR Survey. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 2008, vol. 109, 1-3, s. 525-534 [cit. 2015-04-22]. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.05.062. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181107003514>
- [29] CHI, Maochieh a Ran HUANG. Binding mechanism and properties of alkali-activated fly ash/slag mortars. *Construction and Building Materials* [online]. 2013, vol. 40, s. 291-298 [cit. 2015-04-22]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.11.003. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061812008148>
- [30] KUMAR, Sanjay, Rakesh KUMAR a S. P. MEHROTRA. Influence of granulated blast furnace slag on the reaction, structure and properties of fly ash based geopolymer. *Journal of Materials Science* [online]. 2010, vol. 45, issue 3, s. 607-615 [cit. 2015-04-22]. DOI: 10.1007/s10853-009-3934-5. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-009-3934-5>

- [31] PUERTAS, F. a A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ. Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2003, vol. 25, issue 3, s. 287-292 [cit. 2015-04-22]. DOI: 10.1016/s0958-9465(02)00059-8. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946502000598>
- [32] BERNAL, Susan A., John L. PROVIS, Brant WALKLEY, Rackel SAN NICOLAS, John D. GEHMAN, David G. BRICE, Adam R. KILCULLEN, Peter DUXSON a Jannie S.J. VAN DEVENTER. Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation. *Cement and Concrete Research* [online]. 2013, vol. 53, s. 127-144 [cit. 2015-04-22]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2013.06.007. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884613001427>
- [33] GAO, X., Q.L. YU a H.J.H. BROUWERS. Reaction kinetics, gel character and strength of ambient temperature cured alkali activated slag-fly ash blends. *Construction and Building Materials* [online]. 2015, vol. 80, s. 105-115 [cit. 2015-04-22]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.01.065. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061815000902>
- [34] ISMAIL, Idawati, Susan A. BERNAL, John L. PROVIS, Rackel SAN NICOLAS, Sinin HAMDAN a Jannie S.J. VAN DEVENTER. Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2014, vol. 45, s. 125-135 [cit. 2015-04-22]. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2013.09.006. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946513001340>
- [35] LLOYD, Redmond R., John L. PROVIS a Jannie S.J. VAN DEVENTER. Pore solution composition and alkali diffusion in inorganic polymer cement. *Cement and Concrete Research* [online]. 2010, vol. 40, issue 9, s. 1386-1392 [cit. 2015-04-22]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.04.008. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884610001080>
- [36] PUERTAS, F, S MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S ALONSO a T VÁZQUEZ. Alkali-activated fly ash/slag cements. *Cement and Concrete Research* [online]. 2000, vol. 30, issue 10, s. 1625-1632 [cit. 2015-04-22]. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00298-2. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884600002982>
- [37] ISMAIL, Idawati, Susan A. BERNAL, John L. PROVIS, Sinin HAMDAN a Jannie S. J. VAN DEVENTER. Microstructural changes in alkali activated fly ash/slag geopolymers with sulfate exposure. *Materials and Structures* [online]. 2013, vol. 46, issue 3, s. 361-373 [cit. 2015-04-22]. DOI: 10.1617/s11527-012-9906-2. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1617/s11527-012-9906-2>
- [38] KOMLJENović, M., Z. BAŠČAREVIĆ, N. MARJANOVIĆ a V. NIKOLIĆ. External sulfate attack on alkali-activated slag. *Construction and Building Materials* [online]. 2013, vol. 49, s. 31-39 [cit. 2015-04-22]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.08.013. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061813007435>

- [39] BAKHAREV, T., J.G. SANJAYAN a Y.-B. CHENG. Sulfate attack on alkali-activated slag concrete. *Cement and Concrete Research* [online]. 2002, vol. 32, issue 2, s. 211-216 [cit. 2015-04-22]. DOI: 10.1016/S0008-8846(01)00659-7. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884601006597>
- [40] KLEČKA, Tomáš. ČESKOMORAVSKÝ CEMENT, a.s. *Beton: příručka technologa*. 1. vyd. 2013. Dostupné z: <http://www.transportbeton.cz/stahnout-soubor?id=3203>
- [41] MARK ALEXANDER, Alexandra Bertron. *Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environments* [online]. Dordrecht: Springer, 2013 [cit. 2015-04-23]. ISBN 978-940-0754-133. Dostupné z: <http://www.springer.com/us/book/9789400754126>
- [42] BERTRON, A., J. DUCHESNE a G. ESCADEILLAS. Attack of cement pastes exposed to organic acids in manure. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2005, vol. 27, 9-10, s. 898-909 [cit. 2015-04-23]. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2005.06.003. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946505000752>
- [43] BAKHAREV, T, J.G SANJAYAN a Y.-B CHENG. Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack. *Cement and Concrete Research* [online]. 2003, vol. 33, issue 10, s. 1607-1611 [cit. 2015-04-23]. DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00125-X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888460300125X>
- [44] PACHECO-TORGAL, F., Z. ABDOLLAHNEJAD, A.F. CAMÕES, M. JAMSHIDI a Y. DING. Durability of alkali-activated binders: A clear advantage over Portland cement or an unproven issue?. *Construction and Building Materials* [online]. 2012, vol. 30, s. 400-405 [cit. 2015-04-23]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.12.017. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061811006945>
- [45] PROVIS, John L., Rupert J. MYERS, Claire E. WHITE, Volker ROSE a Jannie S.J. VAN DEVENTER. X-ray microtomography shows pore structure and tortuosity in alkali-activated binders. *Cement and Concrete Research* [online]. 2012, vol. 42, issue 6, s. 855-864 [cit. 2015-04-23]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2012.03.004. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884612000579>
- [46] COLLEPARDI, Mario. *Moderní beton*. 1. vyd. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) vydalo Informační centrum ČKAIT, 2009, 342 s. Betonové stavitelství. ISBN 978-80-87093-75-7.
- [47] HÄKKINEN, Tarja. The influence of slag content on the microstructure, permeability and mechanical properties of concrete Part 1 Microstructural studies and basic mechanical properties. *Cement and Concrete Research* [online]. 1993, vol. 23, issue 2, s. 407-421 [cit. 2015-04-23]. DOI: 10.1016/0008-8846(93)90106-J. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/000888469390106J>
- [48] LLOYD, Redmond R., John L. PROVIS, Kevin J. SMEATON a Jannie S.J. VAN DEVENTER. Spatial distribution of pores in fly ash-based inorganic polymer gels visualised by Wood's metal intrusion. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 2009, vol. 126, 1-2, s. 32-39 [cit. 2015-04-23]. DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.05.016. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181109002595>

- [49] VANCE, Kirk, Matthew AGUAYO, Akash DAKHANE, Deepak RAVIKUMAR, Jitendra JAIN a Narayanan NEITHALATH. Microstructural, Mechanical, and Durability Related Similarities in Concretes Based on OPC and Alkali-Activated Slag Binders. *International Journal of Concrete Structures and Materials* [online]. 2014, vol. 8, issue 4, s. 289-299 [cit. 2015-04-23]. DOI: 10.1007/s40069-014-0082-3. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s40069-014-0082-3>
- [50] PUERTAS, F., M. PALACIOS a T. VÁZQUEZ. Carbonation process of alkali-activated slag mortars. *Journal of Materials Science* [online]. 2006, vol. 41, issue 10, s. 3071-3082 [cit. 2015-04-23]. DOI: 10.1007/s10853-005-1821-2. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-005-1821-2>
- [51] SONG, Keum-Il, Jin-Kyu SONG, Bang Yeon LEE a Keun-Hyeok YANG. Carbonation Characteristics of Alkali-Activated Blast-Furnace Slag Mortar. *Advances in Materials Science and Engineering* [online]. 2014, vol. 2014, s. 1-11 [cit. 2015-04-23]. DOI: 10.1155/2014/326458. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/amse/2014/326458/>
- [52] BERNAL, Susan A., Rackel SAN NICOLAS, John L. PROVIS, Ruby MEJÍA DE GUTIÉRREZ a Jannie S. J. VAN DEVENTER. Natural carbonation of aged alkali-activated slag concretes. *Materials and Structures* [online]. 2014, vol. 47, issue 4, s. 693-707 [cit. 2015-04-23]. DOI: 10.1617/s11527-013-0089-2. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1617/s11527-013-0089-2>
- [53] FU, Yawei, Liangcai CAI a Wu YONGGEN. Freeze–thaw cycle test and damage mechanics models of alkali-activated slag concrete. *Construction and Building Materials* [online]. 2011, vol. 25, issue 7, s. 3144-3148 [cit. 2015-04-23]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.12.006. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061810006835>
- [54] CAI, Liangcai, Haifu WANG a Yawei FU. Freeze–thaw resistance of alkali–slag concrete based on response surface methodology. *Construction and Building Materials* [online]. 2013, vol. 49, s. 70-76 [cit. 2015-04-23]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.07.045. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061813006594>
- [55] SUN, Peijiang a Hwai-Chung WU. Chemical and freeze–thaw resistance of fly ash-based inorganic mortars. *Fuel* [online]. 2013, vol. 111, s. 740-745 [cit. 2015-04-23]. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.04.070. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236113003712>
- [56] HARNIK, A. B., U. MEIER a RÖSLI. Combined Influence of Freezing and Deicing Salt on Concrete - Physical Aspects. In: P.J. SEREDA AND G.G. LITVAN, P.J. Sereda and G.G. editors, P. J. SEREDA a G. G. LITVAN. *Durability of building materials and components proceedings of the First International Conference: a symposium presented at Ottawa, Canada, 21-23 Aug. 1978*. Philadelphia, Pa. (1916 Race St., Philadelphia 19103): American Society for Testing and Materials, 1980, s. 474-484. ISBN 9780803147683. Dostupné z: http://www.grf.bg.ac.rs/p/learning/mr_enje_i_otapanje_uz_prisustvo_soli_1415533900986.pdf

- [57] GIESCHE, Herbert. Mercury Porosimetry: A General (Practical) Overview. *Particle* [online]. 2006, vol. 23, issue 1, s. 9-19 [cit. 2015-04-23]. DOI: 10.1002/ppsc.200601009. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ppsc.200601009>
- [58] UHROVÁ, Helena. *Laboratorní cvičení z fyziky*. 2. přepr.vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2001, 180 s. ISBN 80-708-0439-4.
- [59] ČESKOMORAVSKÝ CEMENT, a.s. závod Mokrý. *Statistické hodnocení kvality cementu dle ČSN EN 197-1*. Mokrý, 12.2.2015. Dostupné z: http://www.heidelbergcement.cz/system/files_force/assets/document/2014-12_cem_i_425_r-sc_mokra.pdf?download=1
- [60] SCUHÁNEK, M., J. SKOPAL, K. VIDIMOVÁ a J. MILLEROVÁ. *Sborníky technické harmonizace 2012: Pokyn pro vyjadřování nejistoty měření (GUM)*. Praha: Bořivoj Kleník, PhDr. – Q-art, 2012. Dostupné z: <http://www.unmz.cz/files/Sborn%C3%ADky%20TH/GUM%20-%20celek%20-DEF.pdf>
- [61] ČSN EN 12390-3. *Zkoušení ztvrdlého betonu - Část 3: Pevnost v tlaku zkušebních těles*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1. 10. 2009.
- [62] ČSN EN 13295. *Výrobky a systémy pro ochranu a opravy betonových konstrukcí - Zkušební metody - Stanovení odolnosti proti karbonataci*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1. 1. 2005.
- [63] ČSN 73 1322. *Stanovení mrazuvzdornosti betonu*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 10. 1. 1968.
- [64] ČSN 73 1326. *Stanovení odolnosti povrchu cementového betonu proti působení vody a chemických rozmrazovacích látek*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 4. 12. 1984.
- [65] ČSN EN 206. *Beton - Specifikace, vlastnosti, výroba a shoda*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1. 7. 2014.
- [66] ČSN EN 12350-5. *Zkoušení čerstvého betonu - Část 5: Zkouška rozlitím*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1. 10. 2009.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

a	obecná konstanta při výpočtu nejistot
A/S	atomární poměr hliník/křemík
AAM	alkalicky aktivovaný materiál
AAS	alkalicky aktivovaná struska
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Brauner-Emmet-Teller
BJH	Barett-Joyner-Halenda
C/S	atomární poměr vápník/křemík
C–A–H	kalcium aluminátový hydrát
C–A–S–H, C–(A)–S–H	kalcium aluminosilikátový hydrát
C–(N)–A–S–H	kalcium aluminosilikátový hydrát s nízkým obsahem alkálií
C–S–H	kalcium silikátový hydrát
C ₂ ASH ₈	strätlingit
C ₃ A	trikalciumaluminát
C ₄ AH ₁₃	tetrakalcium aluminohydrát
C ₄ A \bar{S}	tetrakalcium monosulfoaluminát
C ₆ AFS ₂ H ₈	hydrogranát oxidového složení 6CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·8H ₂ O
CEN	Evropský výbor pro normalizaci
CSTM	model zesíťovaného a substituovaného tobermoritu (cross-linked substituted tobermorite model)
C \bar{S}	síran vápenatý
ČR	Česká Republika
ČSN	Česká technická norma
EDX	energiodisperzní analýza rentgenového záření
ESEM	enviromental scanning electron microscopy
FTIR	infračervená spektroskopie (fourier transform infrared spectroscopy)
CHRL	chemické rozmrazovací látky
k_s	koeficient nejistoty pro počet měření < 10
LOI	ztráta žíháním (loss on igniton)
M	Značka představující atom alkalického kovu
M_b	koeficient bazicity vysokopecní strusky
M_s	modul aktivátoru (molární poměr SiO ₂ /Na ₂ O)
MIP	rtuťová intruzní porozimetrie (mercury intrusion porosimetry)
MAS NMR	Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance
N–A–S–H	alkalický aluminosilikátový hydrát
N–(C)–A–S–H	alkalický aluminosilikátový hydrát s nízkým obsahem vápníku

ΔP	tlak, pod kterým vniká rtuť do pórů betonu
PC	portlandský cement
Q	koeficient kvality strusky
r	velikost póru
s	výběrová směrodatná odchylka
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SIA	Schweizerischer ingenieur und architektenverein
TG	termogravimetrie
TZÚS	Technický a zkušební ústav stavební
u_A, u_z	standardní nejistota typu A
u_x	standardní nejistota obecné proměnné x
u_y	standardní nejistota obecné proměnné y
XRD	rentgenová difrakce (X-ray Diffraction)
XRF	fluorescenční prvková analýza (X-ray Fluorescence)
x	obecná proměnná při výpočtu nejistot
\bar{x}	aritmetický průměr při výpočtu nejistot
y	obecná proměnná při výpočtu nejistot
σ_{Hg}	povrchové napětí rtuti
ρ_a	odpad z povrchu betonového vzorku
Θ	úhel smáčení stěn pórů rtutí

SEZNAM PŘÍLOH

A Chemické a fázové složení vstupních surovin

- A.1 Chemické složení vysokopeční strusky Ostrava SMŠ 440 (XRF)
- A.2 Chemické složení vysokoteplotního popílku Počerady (XRF)
- A.3 Chemické složení portlandského cementu CEM I 42,5 R (sc) Mokrý [59]
- A.4 Fázové složení vysokopeční strusky Ostrava SMŠ 440 a vysokoteplotního popílku Počerady (XRD)

B Difraktogramy vstupních surovin (XRD)

- B.1 Vysokopeční struska Ostrava SMŠ 440
- B.2 Vysokoteplotní popílek Počerady

C Difraktogramy pojivové fáze AAM (XRD)

- C.1 AAM po 28 dnech zrání
- C.2 AAM vystavený působení 5% roztoku Na_2SO_4 po dobu 84 dnů
- C.3 AAM vystavený působení kyseliny octové po dobu 56 dnů
- C.4 Zkarbonatovaná vrstva AAM
- C.5 Srovnání difrakčních spekter AAM

A CHEMICKÉ A FÁZOVÉ SLOŽENÍ VSTUPNÍCH SUROVIN

A.1 Chemické složení vysokopecní strusky Ostrava SMŠ 440 (XRF)

Hlavní oxidy										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅
%	34,70	9,05	41,10	0,41	0,90	10,50	1,46	0,25	0,96	0,02
Doplňkové oxidy										
	MnO	SrO	ZrO ₂							
%	0,55	0,08	0,03							

A.2 Chemické složení vysokoteplotního popílku Počerady (XRF)

Hlavní oxidy										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅
%	47,3	29,8	4,31	0,88	1,51	1,29	1,06	19,20	1,43	0,27
Doplňkové oxidy										
	Cr ₂ O ₃	MnO	V ₂ O ₅	CoO	NiO	CuO	ZnO	As ₂ O ₃	Rb ₂ O	ZrO ₂
%	0,02	0,18	0,07	0,02	0,02	0,03	0,07	0,08	0,02	0,03
	SrO	BaO	CeO ₂	Tb ₄ O ₇						
%	0,04	0,10	0,04	0,02						

A.3 Chemické složení portlandského cementu CEM I 42,5 R (sc) Mokrý [59]

	C ₃ A ve slínku	Ztráta žháním	Nerozpustný zbytek	Obsah síranů (jako SO ₃)	Obsah Cl	Obsah K ₂ O	Obsah N ₂ O	N ₂ O ekv.
%	6,72	1,59	0,57	3,21	0,023	0,81	0,13	0,67

A.4 Fázové složení vysokopecní strusky Ostrava SMŠ 440 a vysokoteplotního popílku Počerady (XRD)

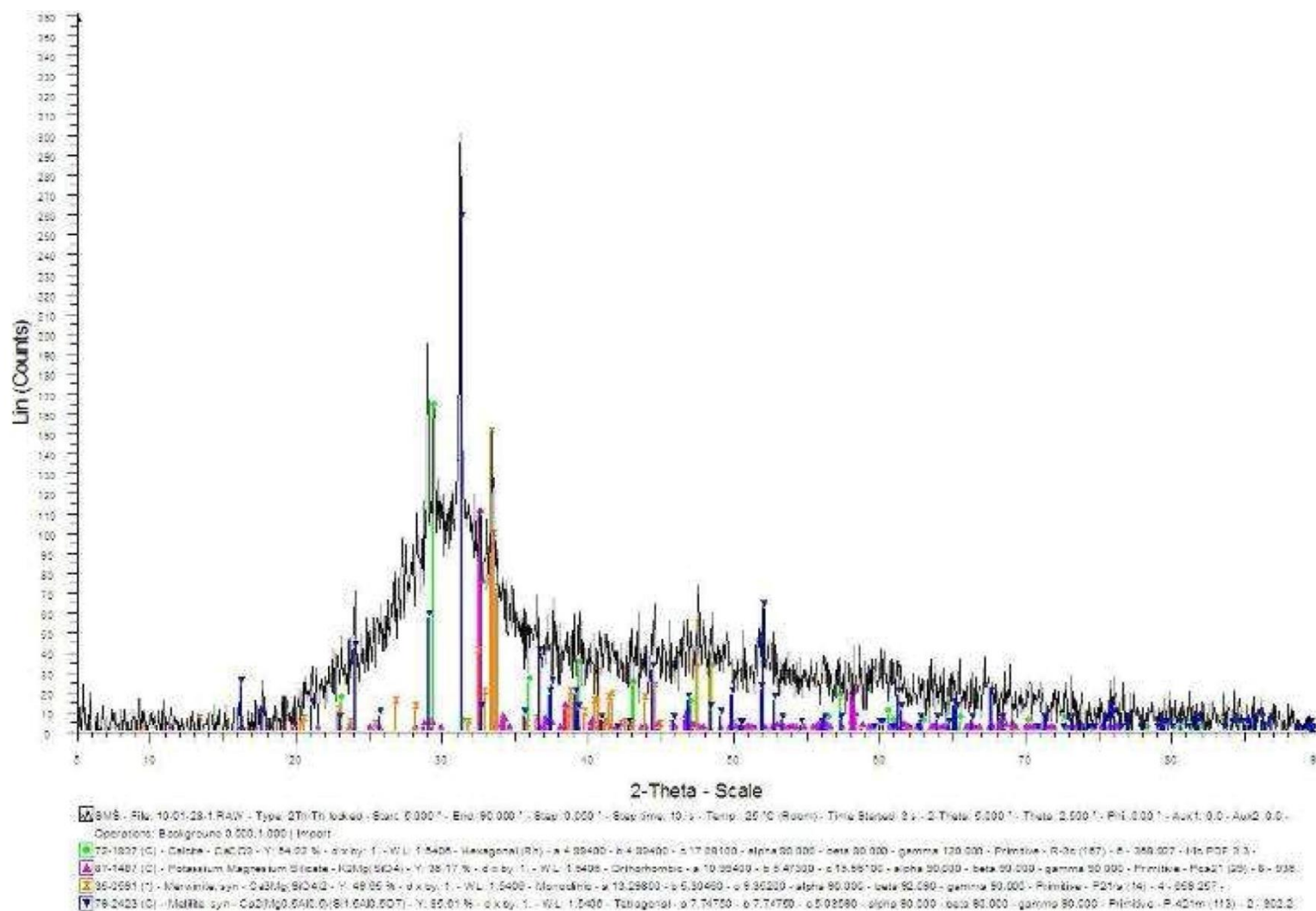
VP struska Ostrava	
Kalcit	+
Merwinit	+++
Melilit	+++
Křemičitany	+
Hydrotalcit	–
Amorfní fáze	+++

Popílek Počerady	
Mullit	+++
Křemen	++
Hematit	+
Magnetit	+
Cristobalit	+
Anatas	+
Živce	+
Amorfní fáze	+

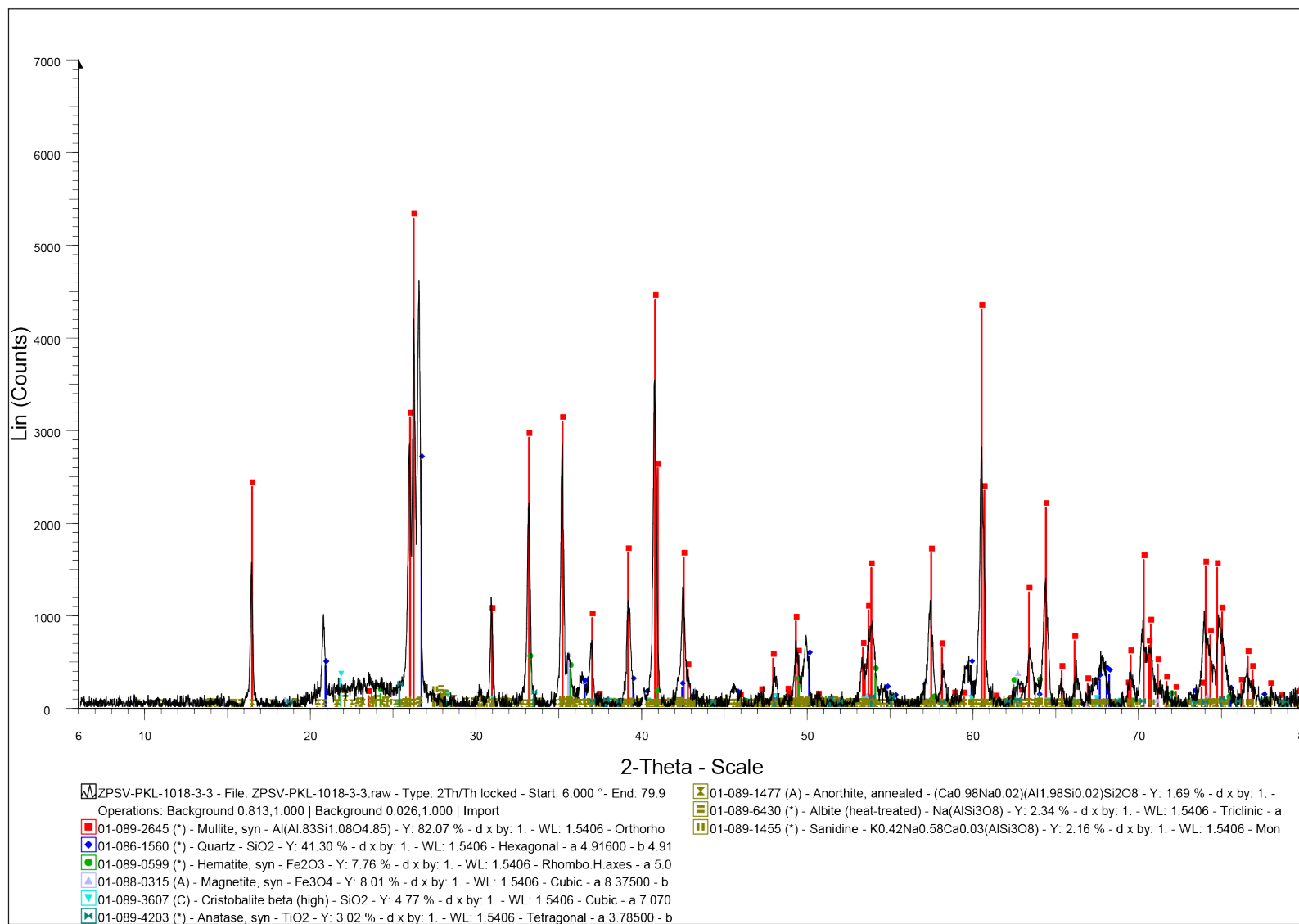
Hodnocení zastoupení fází: fáze tvoří majoritní složku (+++), fáze přítomna ve značném množství (++), fáze přítomna v malém množství (+), fáze není přítomna (–).

B DIFRAKTOGRAMY VSTUPNÍCH SUROVIN (XRD)

B.1 Vysokopecní struska Ostrava SMŠ 440

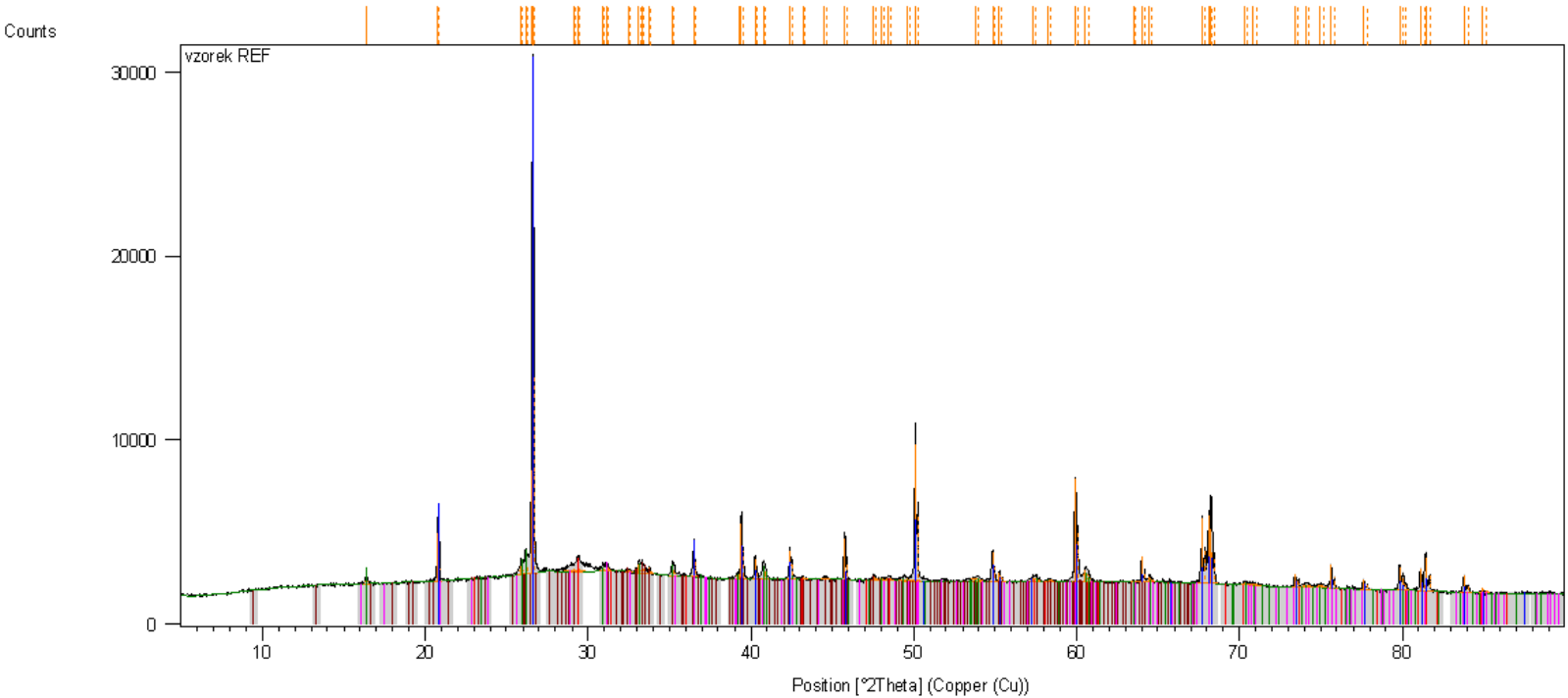


B.2 Vysokoteplotní popílek Počerady



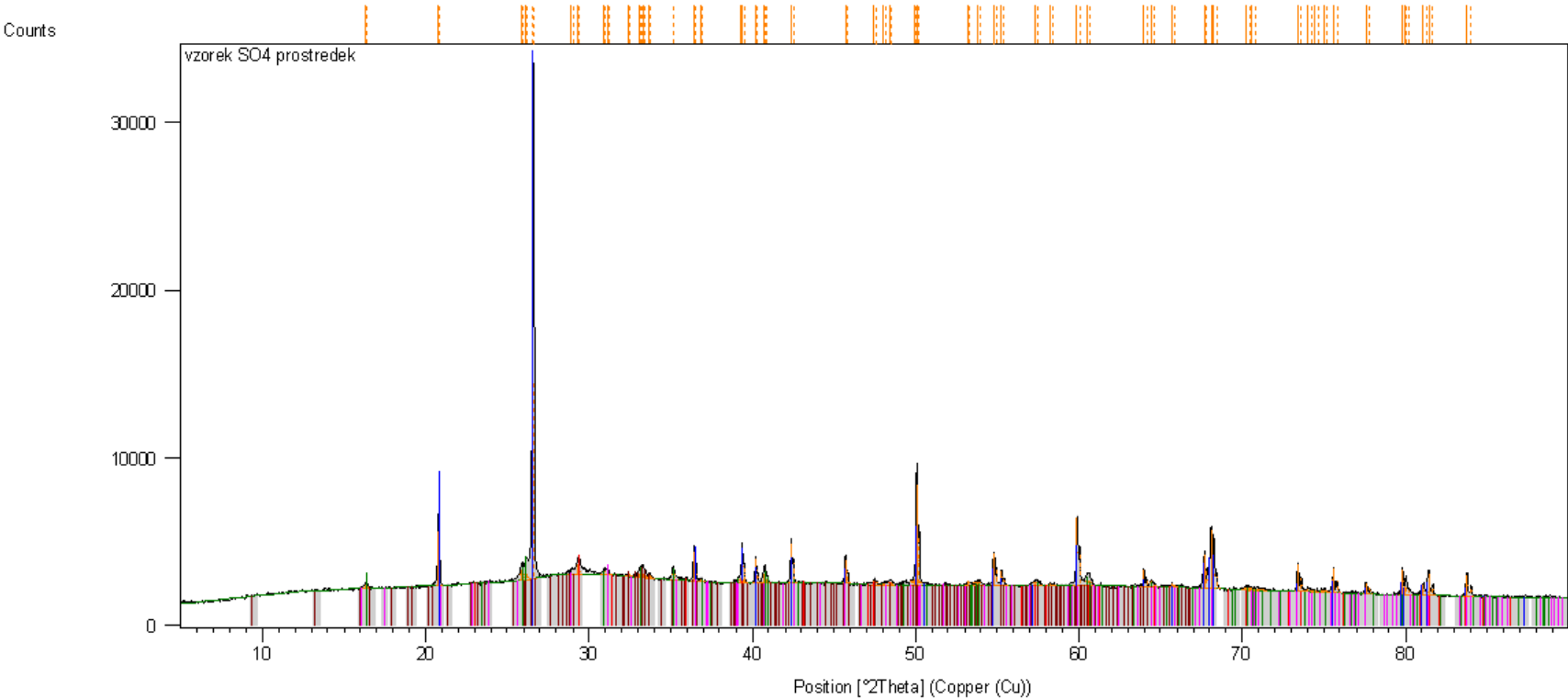
C DIFRAKTOGRAMY POJIVOVÉ FÁZE AAM (XRD)

C.1 AAM po 28 dnech zrání



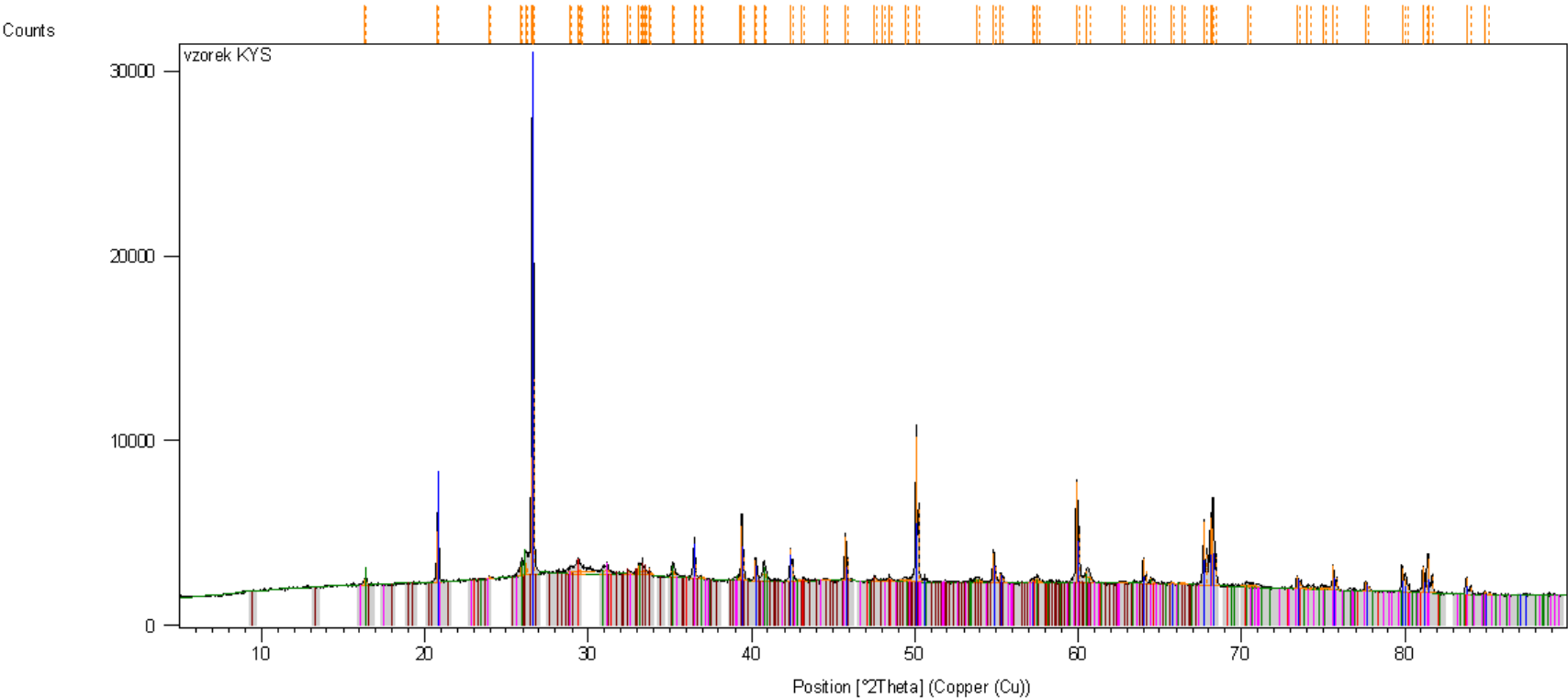
Peak List
Si O2; Silicon Oxide; Quartz, syn; SQ: 76 [%]; Hexagonal; P3221
(Al2.34 Si0.66) O4.83; Aluminum Silicate; Mullite, syn; SQ: 14 [%]; Orthorhombic; Pbam
Ca (C O3); Calcium Carbonate; Calcite; SQ: 2 [%]; Rhombohedral; R-3c
Ca3 Mg (Si O4)2; Calcium Magnesium Silicate; Merwinite, syn; SQ: 6 [%]; Monoclinic; P21/c
Ca2 (Al0.65 Mg0.35) ((Al0.65 Si1.35) O7); Calcium Magnesium Aluminum Silicate; Akermanite-Gehlenite, syn; SQ: 2 [%]; Tetragonal; P-421m

C.2 AAM vystavený působení 5% roztoku Na₂SO₄ po dobu 84 dnů



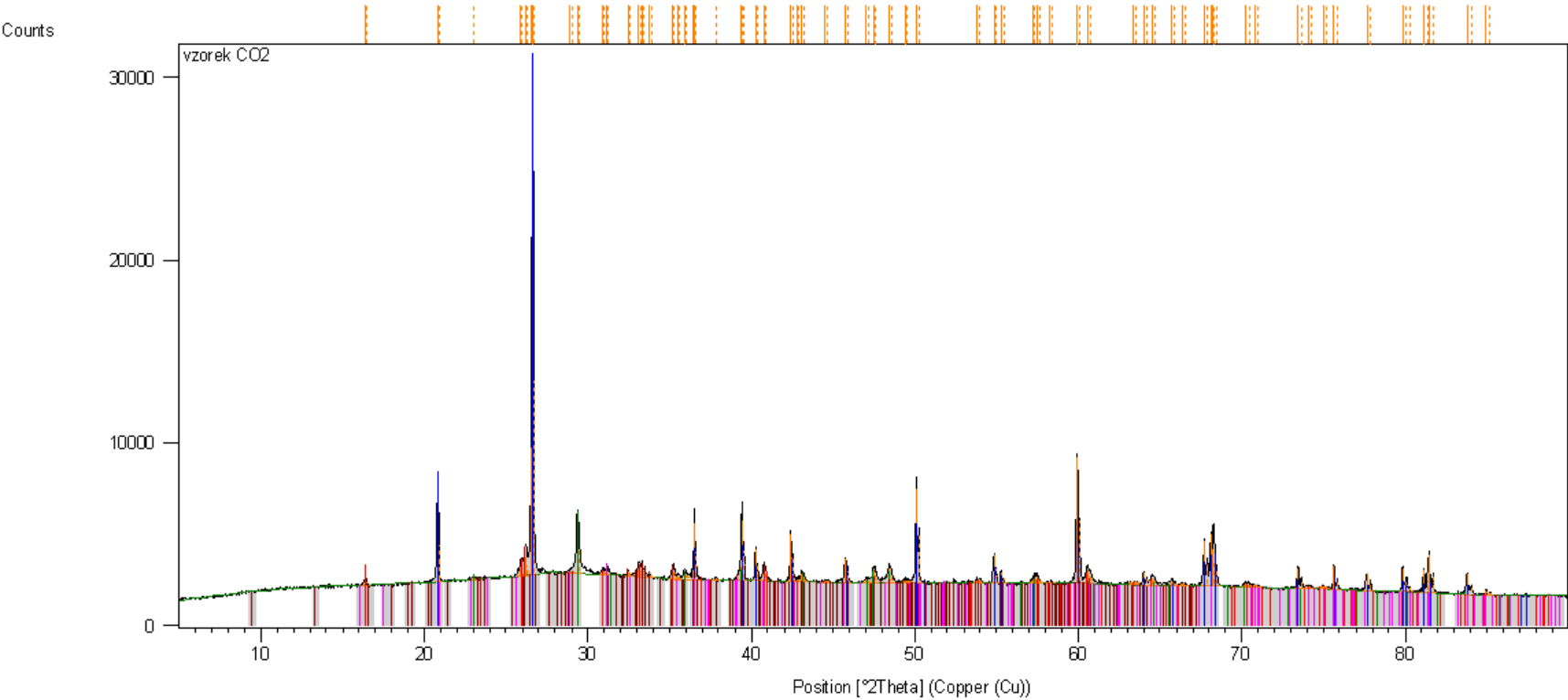
Peak List
Si O2; Silicon Oxide; Quartz, syn; SQ: 76 [%]; Hexagonal; P3121
Al (Al0.69 Si1.22 O4.85); Aluminum Silicon Oxide; Mullite, syn; SQ: 13 [%]; Orthorhombic; Pbam
Ca (C O3); Calcium Carbonate; Calcite, syn; SQ: 3 [%]; Rhombohedral; R-3c
Ca3 Mg (Si O4)2; Calcium Magnesium Silicate; Merwinite, syn; SQ: 6 [%]; Monoclinic; P21/c
Ca2 (Al0.65 Mg0.35) ((Al0.65 Si1.35) O7); Calcium Magnesium Aluminum Silicate; Akermanite-Gehlenite, syn; SQ: 2 [%]; Tetragonal; P-421m

C.3 AAM vystavený působení kyseliny octové po dobu 56 dnů



Peak List
Si O2; Silicon Oxide; Quartz, syn; SQ: 75 [%]; Hexagonal; P3221
Al (Al0.89 Si1.22 O4.85); Aluminum Silicon Oxide; Mullite, syn; SQ: 15 [%]; Orthorhombic; Pbam
Ca (C O3); Calcium Carbonate; Calcite, syn; SQ: 2 [%]; Rhombohedral; R-3c
Ca3 Mg (Si O4)2; Calcium Magnesium Silicate; Merwinite, syn; SQ: 6 [%]; Monoclinic; P21/c
Ca2 (Al0.46 Mg0.54) ((Al0.46 Si1.54) O7); Calcium Magnesium Aluminum Silicate; Akermanite-Gehlenite, syn; SQ: 2 [%]; Tetragonal; P-421m

C.4 Zkarbonatovaná vrstva AAM



Peak List
Si O2; Silicon Oxide; Quartz, syn; SQ: 68 [%]; Hexagonal; P3221
Ca C O3; Calcium Carbonate; Calcite; SQ: 8 [%]; Rhombohedral; R-3c
Al (Al69 Si1.22 O4.85); Aluminum Silicon Oxide; Mullite, syn; SQ: 15 [%]; Orthorhombic; Pbam
Ca3 Mg (Si O4)2; Calcium Magnesium Silicate; Merwinite, syn; SQ: 7 [%]; Monoclinic; P21/c
Ca2 (Al0.46 Mg0.54) ((Al0.46 Si1.54) O7); Calcium Magnesium Aluminum Silicate; Akermanite-Gehlenite, syn; SQ: 2 [%]; Tetragonal; P-421m

C.5 Srovnání difrakčních spekter AAM

Srovnání difrakčních spekter AAM po 28 dnech zrání (REFERENCE) s difrakčními spektry AAM vystaveného působení Na_2SO_4 , kyseliny octové a karbonatů (úhel $19,5 - 32^\circ 2\theta$)

